

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE PÓS- GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ÉRICA SILVA SOUZA

**USO DA OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA EM UM SISTEMA DE
FLUXO ACOPLADO AO F AAS APLICANDO OS SORVENTES
 Al_2O_3 E Nb_2O_5 PARA A PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CD EM
AMOSTRAS AQUOSAS.**

FLORIANÓPOLIS

2005

ÉRICA SILVA SOUZA

**USO DA OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA EM UM SISTEMA DE
FLUXO ACOPLADO AO F AAS APLICANDO OS SORVENTES
 Al_2O_3 E Nb_2O_5 PARA A PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CD EM
AMOSTRAS AQUOSAS.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Química, do Departamento de Química, da
Universidade Federal de Santa Catarina, como um
dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre
em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

FLORIANÓPOLIS

2005

**USO DA OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA EM UM SISTEMA DE
FLUXO ACOPLADO AO F AAS APLICANDO OS SORVENTES
 Al_2O_3 E Nb_2O_5 PARA A PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CD EM
AMOSTRAS AQUOSAS.**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 22 de fevereiro de 2005.

Prof. Faruk José Nome Aguilera
Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Prof. Eduardo Carasek da Rocha
Orientador

Prof. Anderson Schwingel Ribeiro

Prof. Ivan Gonçalves de Souza

Prof. Luiz Fernando Dias Probst

**“Acredite naquele que busca a verdade.
Duvide daquele que a encontra.”**

André Gide

***Aos meus familiares
e amigos***

Agradecimentos

Ao professor Eduardo Carasek pela orientação, pelo exemplo de como ser um profissional competente, pela presteza e confiança para a mim confiada.

A banca examinadora por sua participação.

Aos professores, à Graça e o Jadir e aos funcionários do Departamento de Química que contribuíram para minha formação.

Aos colegas do laboratório 209: Aline, Dilma, Heloísa, Rose, Janaína, Cristina, Anelise, Michele, Eliane, Vanira, Péricles e Edgard e aos colegas de graduação e pós-graduação.

À Professora Vera Frescura, pelas amostras de controle cedidas.

Ao Prof. Dr. Sérgio L. C. Ferreira do Instituto de Química da UFBA pelo programa STASTISTICA 6.0 gentilmente cedido.

Ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues do INPE, professor Luiz F. Probst e doutorandos Humberto Vieira Fajardo e Amarildo O. Martins da UFSC pelos materiais sorventes.

A minha família: Fátima, minha mãe, Jocemar, meu pai e Nila, minha vó, a quem jamais terei dito o tão grata estou por todo amor e compreensão a mim oferecido.

Aos meus amigos mais próximos: Claiton, Rodrigo, Antônio Ricardo, Ana Elisa, Cleunice, Bianca, Paulo, Arthur e Patrícia, a todos em que confio minha amizade que me deram apoio e carinho quando precisei.

Aos amigos e familiares, que mesmo distante, torceram por mim.

A UFSC pelo incentivo educacional.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Sumário

	Pág.
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
Capítulo 1	
Introdução	1
1.1 Espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS).....	2
1.2 Pré-concentração.....	5
1.3 Extração em fase sólida (SPE).....	7
1.4 Sorvente.....	8
1.4.1 Alumina.....	10
1.4.2 Óxido de Nióbio.....	16
1.5 Análise por injeção em fluxo (FIA).....	18
1.6 Metal pesado cádmio.....	19
1.7 Quimiometria.....	22
Capítulo 2	
Objetivos	24
2.1 Objetivo Geral.....	24
2.2 Objetivos específicos.....	24
Capítulo 3	
Parte Experimental	25
3.1 Instrumentação.....	25
3.2 Reagentes e soluções.....	25
3.3 Obtenção dos sorventes.....	27
3.3.1 Preparação da Alumina (Al_2O_3).....	27
3.3.2 Preparação do óxido de Nióbio (Nb_2O_5).....	27
3.4 Procedimento do sistema de pré-concentração FI em linha.....	29
3.5 Procedimento de quantificação de amostras.....	31

Capítulo 4

Resultados e discussão	32
4.1 Caracterização dos materiais sorventes.....	32
4.1.1 Caracterização da alumina	32
4.1.2 Caracterização e comparação do óxido de nióbio.....	35
4.2 Otimização quimiométrica das variáveis químicas e de fluxo.....	36
4.2.1 Planejamento Fatorial.....	36
4.2.2 Superfície resposta.....	42
4.3 Estudo da saturação das minicolunas.....	45
4.4 Parâmetros analíticos de mérito.....	46
4.5 Interferentes.....	48
4.6 Análises de amostras.....	50
4.7 Exatidão metodologia desenvolvida.....	50

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas.....	52
Referências.....	53
Apêndice A - Legislação ambiental básica.....	64

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Os componentes principais de um espectrômetro de absorção atômica.....	4
Figura 2: Influência do tipo de precipitação. Reação a 30°C (3,5% m/m alumina).....	12
Figura 3: Efeito das variáveis de precipitação.....	13
Figura 4: Efeito do teor da alumina e temperatura de reação. Precipitações simultâneas – sulfato versus aluminato de Al.....	14
Figura 5. Espectroscopia (a) da superfície da amostra e (b) da superfície do poro.....	16
Figura 6. Diagrama da distribuição das espécies de Cd (II) em função do pH em uma solução de 3×10^{-5} mol L ⁻¹ . ___ Metal livre; . . . MeOX ⁺ ; - - - MeOX ₂ ; -.-.- Espécies de hidróxido.....	20
Figura 7. Métodos de obtenção do óxido de nióbio.....	28
Figura 8. Sistema de pré-concentração em linha. (A): etapa de pré-concentração e (B): etapa de eluição.	30
Figura 9. Análise Termogravimétrica da Quitosana e Alumínio com Quitosana.....	33
Figura 10. Análise de difração de raio-X da γ -alumina teórica (histograma) e γ -alumina mesoporosa.....	35
Figura 11. Gráfico de Paretos para o sorvente alumina: (A) Sinal da absorvância obtido pela altura de pico e (B) ES.....	39
Figura 12. Gráfico de Paretos para o sorvente óxido de nióbio: (A) Sinal da absorvância obtido pela altura de pico e (B) ES.....	40
Figura 13. Absorvâncias obtidas durante 30 s de leitura com a minicolumna preenchida com alumina: (A) vazão do eluente de 2,00 mL min ⁻¹ e (B) vazão do eluente de 5,50 mL min ⁻¹	41
Figura 14. Absorvâncias obtidas durante 30 s de leitura com a minicolumna preenchida com óxido de nióbio: (A) vazão do eluente de 2,00 mL min ⁻¹ e (B) vazão do eluente de 5,50 mL min ⁻¹	42

Figura 15. Superfície de resposta obtida a partir da Matriz Doehlert para otimização do pH e da vazão da amostra utilizando alumina.....	43
Figura 16. Superfície de resposta obtida a partir da Matriz Doehlert para otimização do pH e da vazão da amostra utilizando óxido de nióbio.....	44
Figura 17. Curva da calibração para Cd sem pré-concentração.....	46
Figura 18. Curvas de calibração com pré-concentração para (A) alumina e (B) óxido de nióbio.....	47

Lista de Tabelas

	Pág
Tabela 1. Características de acordo com a porosidade.....	11
Tabela 2. Influência da relação molar $\text{HCO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$, na textura de aluminas obtidas após calcinação de dawsonita amoniacal $(\text{NH}_4\text{Al}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2)$ a $700^\circ\text{C}/5\text{h}$	11
Tabela 3. Técnicas de precipitação de hidróxido de alumínio.....	12
Tabela 4. Influência do pH final de precipitação batelada a pH variável entre NaAlO_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	13
Tabela 5. Teor de alumina (Al_2O_3), porosidade total (PT), porosidade aparente (PA) e a razão R ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PT}$) para os refratários.....	15
Tabela 6. Métodos publicados para determinação de cádmio.....	21
Tabela 7. Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_{poros}) das macroesferas a diferentes temperaturas.....	34
Tabela 8. Comparação das áreas específicas e volumes de poros obtidos para a alumina à temperatura de 700°C com aqueles citados na literatura	34
Tabela 9. Variáveis e níveis usados no planejamento fatorial para SPE de Cd (II) com o sorvente alumina.....	36
Tabela 10. Variáveis e níveis usados no planejamento fatorial para SPE de Cd (II) com o sorvente óxido de nióbio.....	36
Tabela 11. Matriz e os resultados obtidos no planejamento fatorial para SPE de Cd (II) com sorvente alumina.	37
Tabela 12. Matriz e os resultados obtidos no planejamento fatorial para SPE de Cd (II) com sorvente óxido de nióbio.....	38
Tabela 13. Matriz Doehlert utilizado para otimização das variáveis significativas.....	43
Tabela 14. Valores otimizados para os sistemas de pré-concentração.....	45
Tabela 15. Características analíticas para pré-concentração de Cd(II) pela sorção em Al_2O_3 e Nb_2O_5	48
Tabela 16. Estudo da interferência na sorção de Cd (II) em alumina e óxido de nióbio.....	49
Tabela 17. Teste de recuperação do Cd (II).....	51

Lista de Abreviaturas

AAS	Espectrometria de absorção atômica
ANOVA	Análise de variância
APDC	Ditiocarbamato pirrolidina de amônio
BTAC	2-(2-benzotiazolazo)-2- <i>p</i> -cresol
CASAN	Companhia de água e saneamento
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
Chromosorb-102	Copolímero estireno-divinilbenzeno
ES	Eficiência de sinal
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
F AAS	Espectrometria de absorção atômica em chama
FAO	Food and Agriculture Organization das Nações Unidas
FI	Injeção em fluxo
FIA	Análise por injeção em fluxo
FI-LLE	Extração líquido-líquido por injeção em fluxo
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
HPLC	Cromatografia líquida de alta resolução
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
INAA	Análise instrumental por ativação de nêutrons
INPE	Instituto Nacional de Pesquisa Espacial
KR	Reator com fluxo turbulento
LLE	Extração líquido-líquido
PAH	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de vinila
SPE	Extração em fase sólida
WHO	World Health Organization

Resumo

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de um sistema de pré-concentração em linha de Cd (II) presentes em amostras aquosas e detecção por espectrometria de absorção atômica em chama. O sistema é baseado na retenção dos analitos em minicolunas preenchidas com alumina e óxido de nióbio. Variáveis químicas e de fluxo foram otimizadas pelo método multivariado utilizando o programa STATISTICA. Um planejamento fatorial completo ($N=2^k$) foi desenvolvido para otimizar as variáveis: pH da amostra, concentração do eluente, vazão da amostra e vazão do eluente. O efeito da significância das variáveis é mostrado nos gráficos de Pareto, onde as variáveis pH e sua interação com a vazão da amostra foram estatisticamente significantes. A otimização das variáveis foi realizada como auxílio de uma matrix Doehlert que produziu uma superfície de resposta. Através da interpretação desta superfície e do critério Lagrange para a respectiva equação, foram determinados os pontos de máximos, que correspondem a pH: 6,6 e 8,1 para as minicolunas de alumina e óxido de nióbio, respectivamente, e vazão da amostra de $8,5 \text{ mL min}^{-1}$, vazão do eluente de $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ e concentração do eluente $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. As minicolunas de alumina e óxido de nióbio saturaram com $888,55 \pm 124,01$ e $815,17 \pm 41,30 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ de Cd por material sorvente, respectivamente. Nas condições otimizadas o sistema de pré-concentração mostrou resposta linear na faixa entre $1,0 - 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para a alumina e de $0,5 - 150$ para o óxido de nióbio, linearidade de 0,999 para ambas, sensibilidade de $3,58 \times 10^{-3} \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$ para a alumina e $4,18 \times 10^{-3} \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$ para o óxido de nióbio. Os fatores de enriquecimento foram 21,9 e 21,5, os limites de detecção foram de 0,08 e $0,07 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e de quantificação foram de $0,28 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,24 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para a alumina e o óxido de nióbio, respectivamente. Os RSD foram entre 2,65 a 5,87 para a alumina e 5,70 a 13,33 para o óxido de nióbio. Para determinação da exatidão do método proposto foram realizados testes de recuperação com uma amostra aquosa real e amostras de controle. A aplicação destes dois novos materiais se mostrou viável.

Palavras-chave: pré-concentração, cádmio e F AAS.

Abstract

The present work describes the development of a system of preconcentration on-line of Cd (II) present in aqueous samples, and detection for flame atomic absorption spectrometry. The system is based on the retention of the analyte in minicolumns filled with alumina and niobium oxide. Chemical and flow rate variables were optimized by multivariate method using the program STATISTICA. A complete factorial design ($N=2^k$) was developed to optimize the variables: pH of the sample, concentration of the eluent, flow rate of the sample and of the eluent. The ANOVA of the variables is shown in the Pareto chart, where the variable pH and its interaction with the flow rate of the sample were statistically significant. The optimization of the variables was enabled by Doehlert matrix that produced a response surface. The maximum point was determined through the interpretation of this surface and of the Lagrange's criterion for the respective equation, that corresponds to the pH: 6.6 and 8.1 for the alumina and niobium oxide minicolumns, respectively, flow rate of the sample of 8.5 mL min^{-1} , flow rate of the eluent of 7.5 mL min^{-1} and concentration of the eluent 0.25 mol L^{-1} . The alumina and niobium oxide minicolumns saturated with 888.55 ± 124.01 and $815.17 \pm 41.30 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ of Cd for sorbent material, respectively. In the conditions optimized the preconcentration system showed linear answer in the $1.0 - 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ range for the alumina and of $0.5 - 150$ for the niobium oxide, linearity of 0.999 for both, sensibility of $3.58 \times 10^{-3} \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$ for the alumina and $4.18 \times 10^{-3} \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$ for the niobium oxide. The enrichment factors were 21.9 and 21.5, the detection limits were of $0.08 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.07 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and quantification limits were of $0.28 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.24 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ for the alumina and the niobium oxide, respectively. RSD went among 2.65 to 5.87 for the alumina and 5.70 to 13.33 for the niobium oxide. For determining of the accuracy of the proposed method recovery tests were accomplished with a real aqueous sample and control samples. The application of these two new materials was shown viable.

Word-key: preconcentration, cadmium and F AAS.

Capítulo 1

Introdução

Estudos recentes têm demonstrado que alguns metais, os quais têm papéis importantes em mecanismos biológicos, podem, em baixíssimas concentrações, causar sérias desordens biológicas, conduzindo a algumas doenças.^[1,2] A necessidade de métodos analíticos altamente eficientes para a determinação de metais traço em diversas matrizes, incluindo águas naturais, fluidos biológicos, terras e sedimentos está sendo reconhecida pela química analítica e ciência ambiental.^[2,3]

Apesar do avanço na instrumentação analítica, as metodologias para determinação de metais traços exigem a associação de diversos procedimentos analíticos, pois muitas vezes a matriz possui interferentes e/ou o analito encontra-se em concentração não detectável.^[4]

O cádmio é reconhecido por ser altamente tóxico para seres humanos.^[1] A determinação de traços de cádmio em matrizes ambientais e biológicas é um procedimento importante nos estudos de poluição ambiental e exposição ocupacional. A concentração de cádmio encontrada em tais matrizes normalmente está em níveis de traço e requer técnicas instrumentais sensíveis, e freqüentemente um sistema de pré-concentração.^[5-6]

A análise por injeção em fluxo (FIA), onde a sorção em linha separa e pré-concentra, mostrou-se uma grande promessa e tornou-se um dos campos de pesquisa mais ativos e automatizados para a análise de amostras nos últimos anos.^[5]

A pré-concentração e separação por FIA combinado com espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) tem se mostrado uma poderosa técnica para determinação de metais traço em uma variedade de matrizes devido ao aumento da sensibilidade, à eficiência na remoção da matriz, ao processamento de amostra e ao baixo custo do equipamento de F AAS.^[5,7]

Diversos procedimentos de separação e de pré-concentração, incluindo extração de fase sólida (SPE), extração líquido-líquido (LLE), precipitação e co-precipitação, e sorção em um reator (KR) foram adaptados

a sistemas de separação e pré-concentração em linha por FIA com detecção por F AAS. [2,5]

Para a maioria dos trabalhos realizados com pré-concentração em colunas com materiais sorventes algumas exigências especiais devem ser consideradas. Entre elas, a capacidade de intumescimento do material, sendo que o material sorvente deve resistir ao inchaço e ao encolhimento com mudança de pH. Além disto, o material sorvente deve tolerar as condições de solventes, apresentar estabilidade mecânica para resistir a altas taxas de fluxo e alta resistência química para suportar condições severas. [5]

A otimização de métodos analíticos pode ser estabelecida de dois modos diferentes: otimização univariada e otimização através de técnica multivariada. A otimização multivariada tem se difundido na química analítica, pois permite otimizar simultaneamente algumas variáveis, diminuindo relativamente os custos e o tempo gasto. [8]

1.1. Espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS)

O conteúdo de cádmio a baixas concentrações tem sido determinado através de várias técnicas, inclusive através da F AAS, espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET-AAS), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e análise instrumental por ativação de nêutrons (INAA). [2]

A F AAS é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de vários elementos metálicos e semimetálicos em diferentes tipos de amostra. Ela apresenta um sistema de atomização da amostra relativamente simples, mas há muitas limitações para a determinação de baixas concentrações de analitos em amostras ambientais devido a sua baixa sensibilidade ou, em alguns tipos de amostra, interferências de matriz. [9,10]

A espectrometria atômica apresenta três formas de medida da radiação: emissão, fluorescência e absorção atômica. A Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) baseia-se na absorção de energia radiante pelas espécies atômicas neutras, geralmente não excitadas, no estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma

Uso da otimização multivariada em um sistema de fluxo acoplado ao F AAS aplicando os sorventes Al_2O_3 e Nb_2O_5 para a pré-concentração de Cd em amostras aquosas.

série de estreitas raias características, devido às transições eletrônicas nos orbitais mais externos do átomo. A maioria destas transições corresponde a comprimentos de onda nas regiões do visível e ultravioleta. [11,12]

A F AAS é uma técnica notável devido a sua alta especificidade e seletividade, proporcionando uma análise com razoável precisão e exatidão. Em relação à forma de atomização, a F AAS apresenta um sistema relativamente simples, quando comparada com outras técnicas, como por exemplo, a ET AAS, a qual requer equipamento mais sofisticado e também pode ser mais sensível à interferência de matriz. [13]

A F AAS também tem sido uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de elementos inorgânicos em uma variedade de amostras, pois está disponível na maioria dos laboratórios, devido ao baixo custo do equipamento e sua alta velocidade analítica. Contudo, esta técnica apresenta algumas limitações com relação à sensibilidade do instrumento, devido à eficiência de amostragem limitada e ao tempo de residência curto do analito na chama, que é menor do que 1 ms. A pobre eficiência de amostragem ocorre porque apenas uma pequena parte da solução nebulizada alcança a chama (<10%). Por causa destes fatores, a F AAS apresenta limites de quantificação na faixa de mg L^{-1} . [14]

Em determinações analíticas por F AAS, uma amostra líquida é aspirada e nebulizada para a formação de um aerossol, resultante da mistura entre a solução-amostra e os gases combustível e comburente. A mistura é então conduzida até a chama, cuja temperatura varia de 2100 a 2800 °C, onde os átomos do elemento de interesse são convertidos ao estado atômico fundamental gasoso, os quais absorvem radiação de comprimentos de onda característicos. Esta radiação absorvida pelo analito pode ser medida, e a quantidade do analito é determinada através de uma curva de calibração. [11,15]

O fenômeno de absorção atômica somente ocorrerá quando a população de átomos que irá receber a energia quantizada for suficiente para resultar na excitação do elemento no estado fundamental gasoso. No processo de excitação do átomo, o seu elétron de valência sofre uma transição para um orbital mais externo. A diferença de energia nesta transição

eletrônica corresponde a um determinado comprimento de onda ou frequência, que é considerado como uma linha espectral no espectro de absorção. Portanto, a relação entre o sinal incidente e o sinal emitido deve ser proporcional à população dos átomos no estado fundamental gasoso. [11,15]

O Espectrômetro é a combinação de todos dispositivos ópticos e mecânicos requeridos para a geração, condução, dispersão, isolamento e detecção da energia radiante. Um espectrômetro de absorção atômica em chama é basicamente constituído por uma fonte de radiação eletromagnética, um sistema nebulizador-queimador, um sistema óptico e um sistema fotomultiplicador-detector. O esquema básico de um espectrômetro é mostrado pelo diagrama contido na Figura 1.

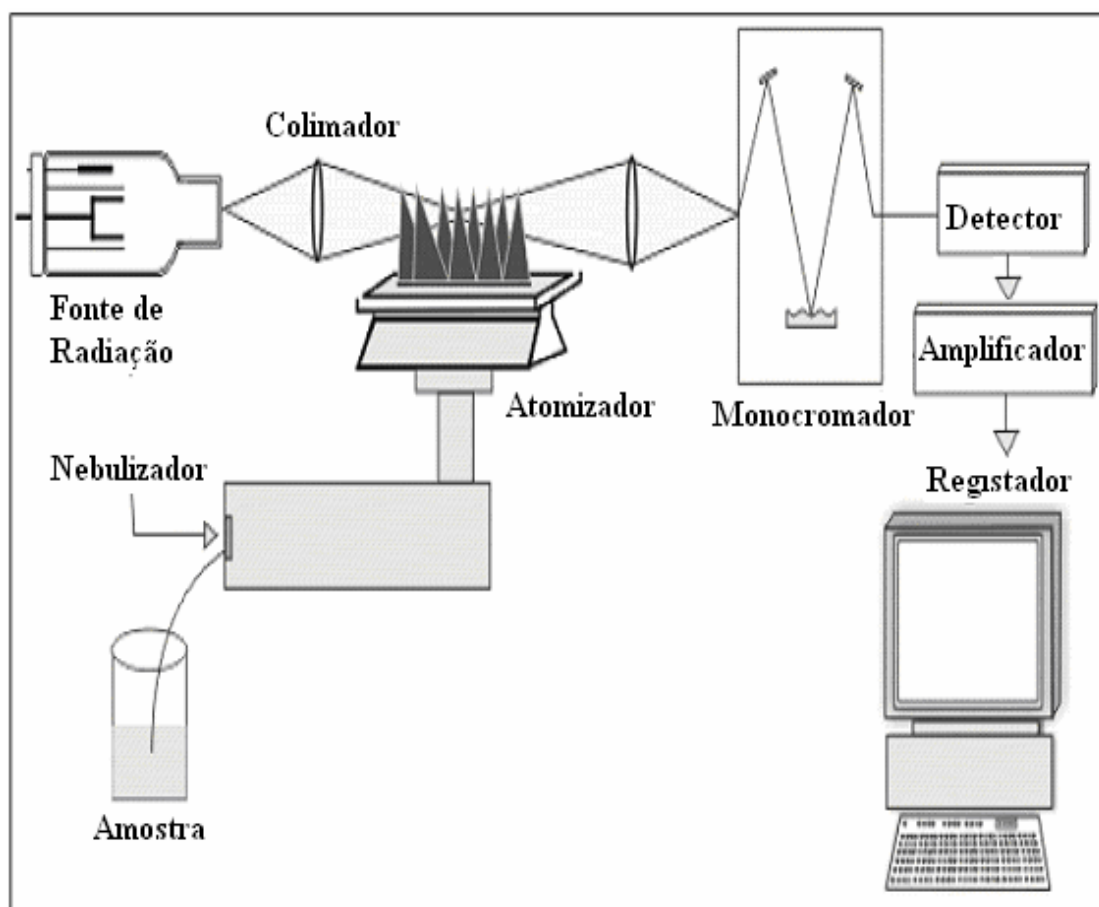


Figura 1. Os componentes principais de um espectrômetro de absorção atômica.

Conforme mostrado na Figura 1, a fonte de radiação emite um espectro de linhas finas características do analito. O feixe de luz emitido pela fonte é modulado. O sinal modulado passa através do vapor atômico presente no atomizador, e parte desta energia é absorvida pelo analito. O monocromador separa a linha analítica de outras radiações provenientes da fonte de radiação. A linha analítica isolada chega ao detector, e é convertida em sinal elétrico. ^[11]

1.2. Pré-concentração

A F AAS ainda hoje é amplamente usada em laboratórios de pesquisa e/ou rotina, embora muitas vezes a matriz possua interferentes e/ou o analito encontra-se em concentração não detectável. Estas dificuldades geralmente podem ser contornadas usando procedimentos de pré-concentração e de separação.

Os procedimentos de pré-concentração comumente utilizados incluem:

- Extração líquido-líquido (LLE): neste procedimento as principais desvantagens são: o alto tempo consumido, tedioso, laborioso e conseqüentemente propenso à contaminação quando são requeridas determinações de traços. A implementação da técnica extração líquido-líquido em modo contínuo associado a instrumentos de espectrometria atômica elimina muitas destas desvantagens e atribui vantagens inerentes em métodos automáticos de análise. A extração líquido-líquido por injeção em fluxo (FI-LLE) não obteve bons resultados para pré-concentração de analitos pela F AAS, conforme relatado por Nord e Karlberg. ^[9] O número de contribuições neste campo era pequeno comparado a outros sistemas de pré-concentração em linha. Isto é devido ao alcance limitado de relações que as taxas de fluxos podem atingir, além das insuficientes estabilidade, versatilidade e robustez. ^[2,14] Recentemente, metodologias baseadas em micro-extração vêm sendo propostas. Carasek ^[16] propôs uma metodologia, para pré-concentração de ouro em água do mar, utilizando micro-extração líquido-líquido, na qual um pequeno volume de solvente extrator é requerido, obtendo um alto fator de enriquecimento e um curto tempo de análise.

- Extração no ponto nuvem: é baseado no comportamento de surfactantes não-iônicos em soluções aquosas, que leva a separação de fases com o aumento da temperatura ou com a adição de um agente, normalmente um sal. Esta técnica tem sido empregada na remoção de poluentes orgânicos, tais como pesticidas, compostos orgânicos policlorados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e fenóis. ^[17] Também foi usada no tratamento de amostras ambientais contaminadas, particularmente de águas e solos. ^[14, 17]

- Filtração por membrana: é usada principalmente para amostras salinas. As principais desvantagens do separador tipo fase membrana são a vida da membrana e a quantidade de permeação de fase, especialmente da fase aquosa, que são pequenas, quando relações de altas taxas de fluxo de fase orgânica a aquoso e taxa de fluxo segmentado são requeridas. Assim, é difícil de manter a hidrofobicidade da membrana durante longo tempo e prevenir o vazamento da fase aquosa. Por outro lado, o separador gravitacional de fase alcança grandes relações de taxa de fluxo aquoso para fase orgânica, mas é difícil ser automatizado. ^[3]

Geralmente os métodos acima citados, assim como sorção em microcristais de naftaleno ou benzofenona, co-precipitação ^[14] e flotação, requerem grandes quantidades de solventes orgânicos de alta pureza, considerados caros e/ou com alta toxicidade, e longo tempo de preparação, o que aumenta a probabilidade de ocorrer perdas do analito ou contaminação da amostra. Estes procedimentos também apresentam características que são prejudiciais à saúde do analista e criam problemas ambientais. ^[18]

O aprimoramento de procedimentos convencionais de pré-concentração tem sido direcionado para o desenvolvimento de sistemas em fluxo, automatizados ou não, os quais requerem o mínimo de manipulação da amostra. Entre os vários métodos de pré-concentração, a SPE é um dos mais atrativos métodos de pré-concentração por causa de sua simplicidade, rapidez e versatilidade para atingir um alto fator de enriquecimento e está baseado na sorção. ^[19]

1.3. Extração em fase sólida (SPE)

A SPE, dentre as técnicas de preparo de amostras, é uma das ferramentas mais poderosas e tem crescente importância para extração e/ou pré-concentração de traço de metais pesados em matrizes complexas. Pode ser acoplada facilmente em sistemas de análise em fluxo. Além disso, a SPE tem algumas vantagens quando comparadas às técnicas de extração tradicionais, como simplicidade, flexibilidade, economia, ausência de emulsão, segurança, facilidade de automatização e recuperação da fase sólida, maior frequência analítica, altos fatores de enriquecimento e menos poluente. ^[18-22]

Este procedimento baseia-se essencialmente em um processo de três etapas: inicialmente há ativação do sorvente para deixar os sítios ativos disponíveis; em um segundo passo a amostra percola através da camada sorvente, e os analitos são exaustivamente extraídos da matriz da amostra para o sorvente sólido; em uma etapa final, um solvente apropriado libera o analito com pequeno volume de um solvente orgânico ou inorgânico. ^[10,14,22]

A SPE emprega sorventes recheados em cartuchos, nas formas de barril, seringa ou cônica, e o mecanismo de retenção do analito pode ser por adsorção ou absorção, dependendo das características do material sorvente. Um cartucho típico é formado por um tubo de politetrafluoretileno (PTFE) ou tygon contendo cerca de 50 a 500 mg de sorvente, com 40-60 μm de tamanho de partícula, fixado no tubo através de dois filtros (suportes). ^[10,23]

A retenção dos íons metálicos pelo material sorvente pode ocorrer de dois modos diferentes: (1) Um agente complexante reage com a espécie metálica na solução amostra. O complexo formado é então sorvido pelo material sólido e (2) O material sólido é modificado por um agente complexante e o íon metálico é retido quando entra em contato com este sorvente. ^[12]

A SPE é uma técnica atrativa para química analítica pela grande disponibilidade de materiais sorventes, além da possibilidade de ancoramento de sítios ativos em um suporte sólido, tal como uma matriz polimérica. Este procedimento leva a superfícies ativas imobilizadas com capacidade de

formar ligações coordenadas com íons metálicos, possibilitando a separação e pré-concentração seletiva de diferentes espécies. ^[10,22]

1.4. Sorvente

Sorção é um termo geral que inclui adsorção e absorção. Adsorção é o processo de concentração de uma substância em uma superfície ou interface; absorção é o processo de acumulação pela interpenetração de uma substância em outra fase. ^[10]

A adsorção de uma solução em um sólido pode ser entendida como um fenômeno que ocorre na interface de duas faces como resultado das propriedades características para um dado sistema sólido-solvente-soluto, ou a combinação desses. ^[10,24] É necessário distinguir os diversos tipos de forças que agem no fenômeno de adsorção. Esse fenômeno superficial pode ser devido a forças hidrofóbicas, atração elétrica entre o soluto e o adsorvente, forças de Van der Waals ou simplesmente produto de uma reação química entre o soluto e o sorvente. A capacidade de remoção de um analito de uma solução por um sorvente está vinculada à área superficial disponível e a cinética do processo com a velocidade de transporte do soluto para a interface. ^[10]

Desde 1976 estuda-se a retenção de íons complexados sobre Chelex-102 (resina polimérica contendo grupos iminodiacetato com sítios ativos) pelas técnicas de espectrofotométricas e/ou eletroquímicas. ^[25] A partir de 1980 o número de trabalhos que lidam com pré-concentração e FIA em linha aumentou significativamente. Há um grande número de materiais sorventes sólidos propostos e revisões que listam os diferentes materiais. Alguns desses materiais são seletivos e podem ser usados para a determinação de uma variedade de íons metálicos, enquanto outros são razoavelmente específicos para um íon em particular. ^[26] Em geral, espera-se que tal material tenha rápida cinética de troca iônica, resistência a intumescimentos e a diferentes solventes e uma boa estabilidade térmica, mecânica e química. ^[27]

Inúmeros materiais sorventes são usados para pré-concentração na forma de suporte, entre eles: sílica gel, ^[28] zeólitas, ^[29-35] argilas, ^[29] fosfato de

zircônio, ^[29] sílica gel modificada, ^[29] Amberlite XAD-2, ^[31,32] Amberlite IRC-718, ^[31] C₁₈ ^[35-39] e poliuretano. ^[33,34]

O desenvolvimento de metodologias usando sorventes tem demonstrado um grande potencial pela variedade e versatilidade destes materiais. A separação em linha e pré-concentração por FIA através da sorção é uma área que mostra ser uma grande promessa, e tornou-se um dos campos de pesquisa mais ativos em análise de solução automatizada nos últimos anos. ^[37,39] A maioria de trabalhos publicados em pré-concentração em linha por FIA para AAS foi com colunas consecutivas ou através de troca iônica ou por adsorção. ^[39]

Alternativamente, reatores podem ser aplicados como uma superfície de sorvente. Neste caso, o cátion metálico forma complexo com um agente complexante, que é quantitativamente sorvido pelo material da coluna ou na superfície de tubo de politetrafluoretileno (PTFE), durante um período fixo em que a amostra percola através da coluna. ^[40]

A série Amberlite XAD de Rohm e Haas Corp. tem sido muito usada, tanto para impregnação com agentes complexantes extratores como em reações de funcionalização. Amberlite XAD 2 e 4 são copolímeros macroporosos inertes de estireno e divinilbenzeno. Amberlite XAD 7 baseia-se em um éster acrílico e Amberlite XAD 16 é um poliestireno. ^[35]

Amberlite XAD-2 é uma resina muito usada em procedimentos de pré-concentração por apresentar boas propriedades físicas e químicas. Vários trabalhos propõem procedimentos usando esta resina carregada com agentes complexantes, como por exemplo, a calmagita ou 1-(1-hidroxi-4-metil-fenil-azo)-2-naftol-4 ácido sulfônico, utilizado por Ferreira et al. ^[31] e por Mutsuo e Miyamoto, ^[41] como agente complexante para pré-concentração e separação de cobre. Outro agente complexante usado foi 2-(2-benzotiazolazo)-2-*p*-cresol (BTAC) para pré-concentração de chumbo em sistema de fluxo em linha. ^[31]

Saraçoglu et al ^[42] demonstraram a viabilidade do uso da resina Chromosorb-102 (copolímero estireno-divinilbenzeno), para pré-concentração de cobre, níquel, ferro, cádmio e chumbo encontrados em nível de traço em amostras de água potável, água do mar e sedimento. Estas amostras foram

devidamente tamponadas e os analitos foram retidos na forma complexada com ditiocarbamato pirrolidina de amônio (APDC), em uma pequena coluna preenchida com a resina, sendo a eluição realizada com acetona e a quantificação por F AAS.

O desenvolvimento de metodologias usando sorventes tem demonstrado um grande potencial pela variedade e versatilidade destes materiais. ^[10]

Vários suportes e grupos complexantes têm sido aplicados. Pode-se perceber que várias combinações de ligantes e suportes foram feitas com objetivo de se obter um material com boas características para separação e pré-concentração, principalmente seletividade, alta capacidade de complexação e facilidade de eluição. ^[35]

Estes materiais podem apresentar vantagens tal como estabilidade, adsorção de cátions ou ânions dependendo do pH da solução e alta seletividade. ^[35]

A necessidade de um sistema mais seletivo para separação e pré-concentração de cádmio está sendo proposta neste trabalho através da aplicação de novos materiais sorventes.

1.4.1 Alumina

O mecanismo de formação de poros em aluminas pode depender da porosidade intrínseca das partículas primárias, do tamanho e forma das partículas e do grau de aglomeração e da estrutura dos aglomerados de partículas. ^[43]

Os métodos de controle da porosidade podem ser divididos em três categorias. ^[43]

- controle do tamanho de partículas do precipitado, seja na etapa de precipitação, de envelhecimento ou de calcinação, pela modificação dos processos de cristalização ou de aglomeração;
- ajuste de porosidade na etapa de moldagem, via desagregação controlada dos aglomerados;

- aumento do espaço interpartículas, via redução da tensão superficial do solvente, pela utilização de vapor d'água ou pela gaseificação de materiais participantes da composição dos reagentes.

A tabela 1 mostra um resumo das principais características dos mesoporos e macroporos. ^[43]

Tabela 1. Características de acordo com a porosidade. ^[43]

Classificação	Mesoporos	Macroporos
Tamanho dos poros	30 a 1000Å	1000 a 10000Å
Breve descrição	Para aluminas gama, onde os poros derivam do espaço entre as partículas primárias, que ao longo da precipitação, origina partículas secundárias com poros.	Os espaços entre as partículas secundárias são influenciados pelo processo de envelhecimento realizado após a precipitação.

As variáveis do processo no preparo de aluminas são muitas e com diferentes níveis de importância. Abaixo estão relacionadas algumas das mais significativas: ^[43]

- matérias-primas (Tabela 2);
- técnicas de precipitação (Tabela 3 e Figura 2);
- pH de precipitação (Tabela 4 e Figura 3);
- teor de Al_2O_3 , no meio reacional (Figura 4 e Tabela 5 ^[43]);
- temperatura de precipitação;
- agitação do meio reacional;
- condição de envelhecimento.

Tabela 2: Influência da relação molar $\text{HCO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$, na textura de aluminas obtidas após calcinação de dawsonita amoniacal ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) a 700°C/5h. ^[43]

$\text{HCO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$	7,7	9,0	10,5
Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	204	243	258
Densidade aparente (mL g^{-1})	0,44	0,43	0,23
Diâmetro médio (Å)	89	86	80
Volume poroso total (mL g^{-1})	1,71	1,71	1,52

Tabela 3: Técnicas de precipitação de hidróxido de alumínio. ^[43]

Tipo de precipitação	Modo de precipitação	Parâmetros fixos	Variáveis
batelada - pH variável	Adição reagente B diretamente sobre A	Temperatura	pH Concentrações Tempo de residência
batelada - pH constante	Adição dos reagentes A e B sobre um lastro de água	pH temperatura razão A/B	Concentrações Tempo de residência

A e B são reagentes, de caráter ácido e básico, sendo pelo menos um deles sal de alumínio.

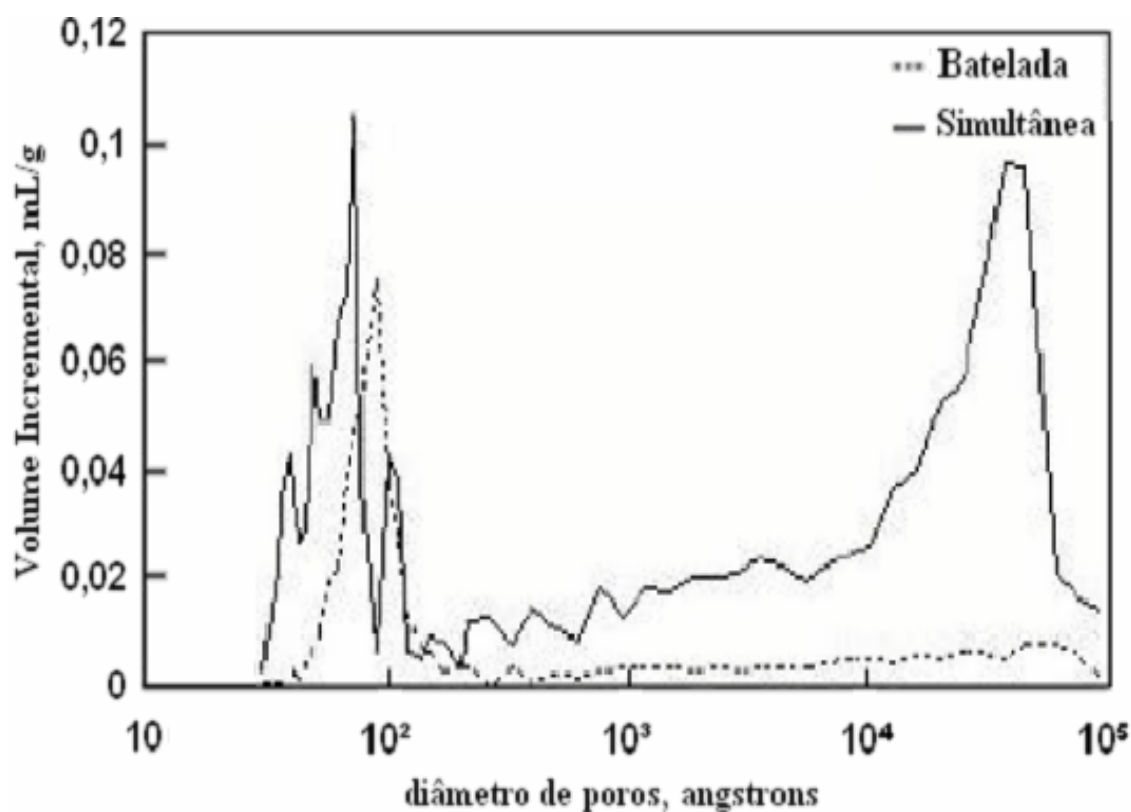


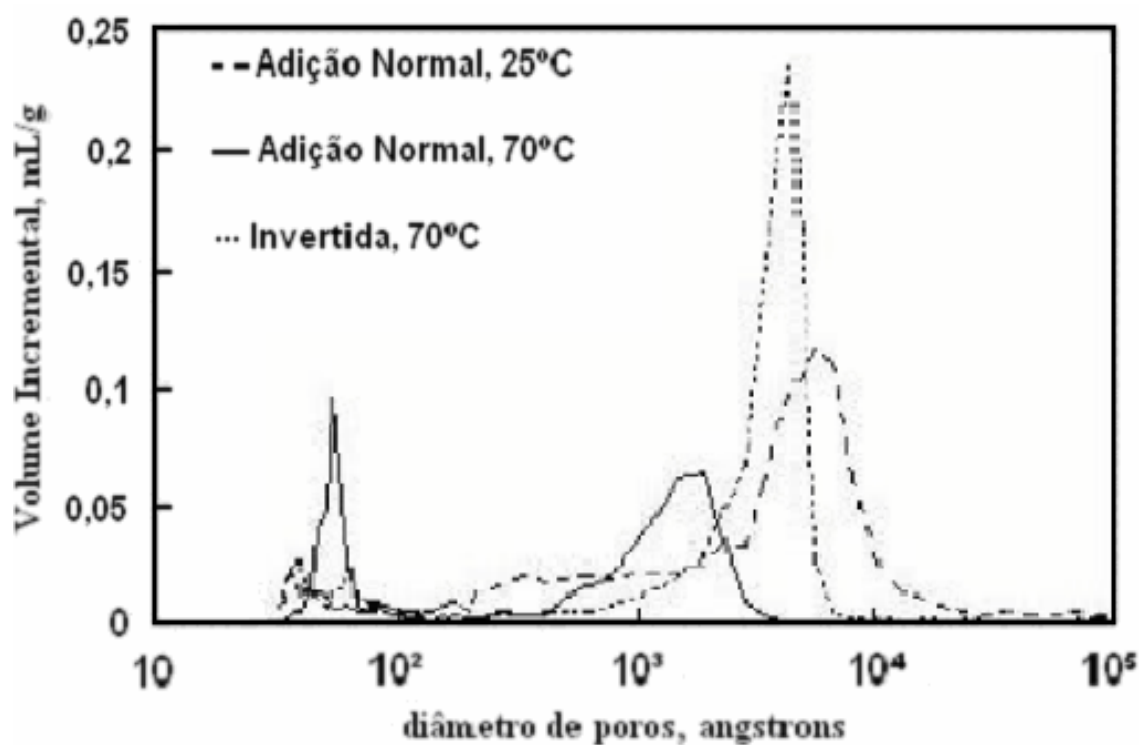
Figura 2: Influência do tipo de precipitação. Reação a 30°C (3,5% m/m alumina). ^[37]

Tabela 4: Influência do pH final de precipitação batelada a pH variável entre NaAlO_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.^[37]

pH	Temperatura da Reação (°C)	Modo de Adição*	Na (%)	SO ₄ (%)	Área Específica (m ² /g)	Fase Cristalina**
9	25	N	0,058	8,81	268	PSB
11	25	N	0,006	0,026	228	PSB
9	70	N	0,061	<0,01	243	PSB
11	70	N	1,40	<0,01	233	PSB
9	25	I	<0,004	4,34	296	PSB
11	25	I	0,20	<0,01	232	BAY+PSB
9	70	I	0,114	<0,01	278	PSB
11	70	I	0,329	<0,01	222	BAY

* (N) –adição normal: aluminato de sódio sobre o sulfato de alumínio; (I) – adição invertida: sulfato de aluminato sobre o aluminato de sódio.

** PSB – pseudoboehmita (monóxido de alumínio); Bay – bayerita (trihidróxido de alumínio).

Figura 3: Efeito das variáveis de precipitação.^[43]

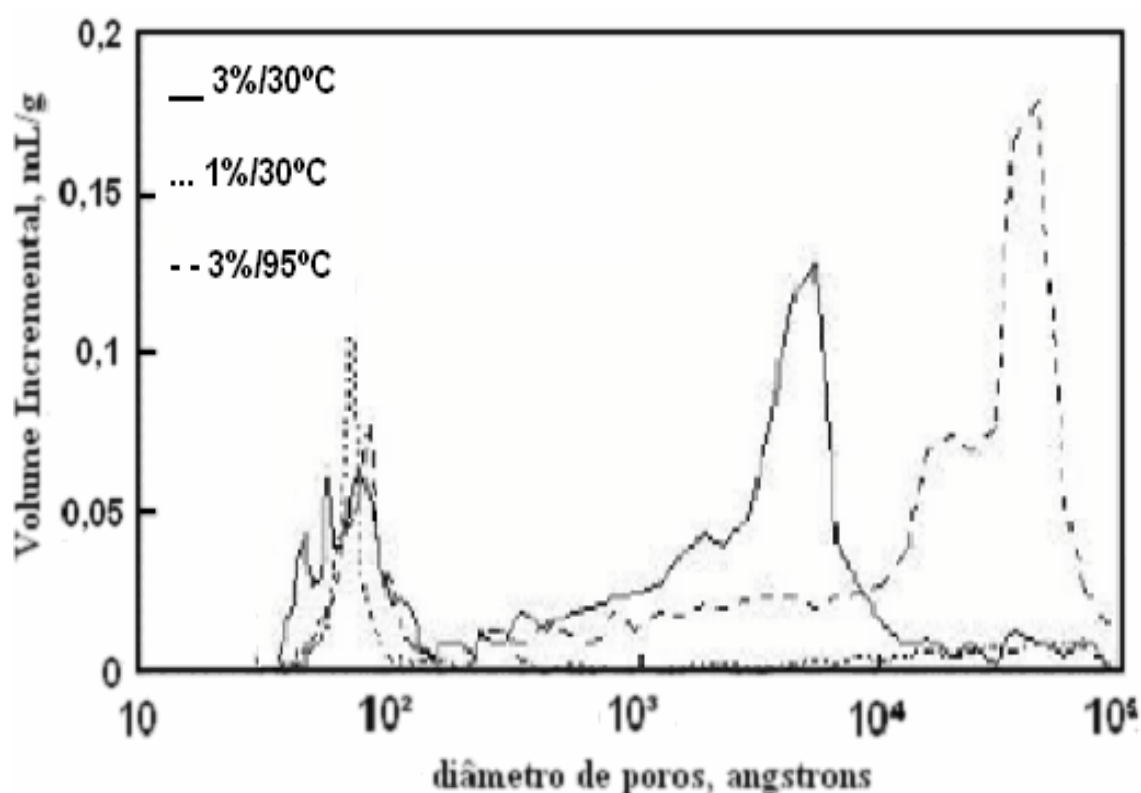


Figura 4: Efeito do teor da alumina e temperatura de reação.
Precipitações simultâneas – sulfato versus aluminato de Al. ^[43]

O volume penetrado é diretamente proporcional ao diâmetro do poro para uma amostra de alumina calcinada porosa. ^[43]

Tabela 5: Teor de alumina (Al_2O_3), porosidade total (PT), porosidade aparente (PA) e a razão R ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PT}$) para os refratários estudados por Akiyoshi et al. ^[44]

Nomeclatura	Al_2O_3 (% - peso)	PT (%)	PA (%)	R*
101	35,81	71,14	60,78	0,50
102-1000°C*	36,24	78,36	72,36	0,46
I03	36,33	56,50	38,90	0,64
I04	40,10	57,88	55,66	0,69
I05-1000 °C	41,85	46,66	44,62	0,90
D01	42,58	37,64	24,03	1,13
D02	44,72	33,09	30,59	1,35
D03	51,89	20,50	18,15	2,53
I06	52,19	35,96	32,19	1,45
C01	52,86	20,28	16,21	2,61
D04	55,62	35,98	24,45	1,55
D05	60,86	22,45	20,19	2,71
D06	62,93	30,83	24,08	2,04
C02	64,54	24,62	18,82	2,62
D07-S	67,11	21,90	20,07	3,06
D08	68,58	33,31	30,94	2,06
D07-P	71,04	27,23	25,78	2,61
D09	71,06	29,38	25,92	2,42
D10	72,14	21,39	18,36	3,37
D11-P	72,37	17,59	15,31	4,11
D12	72,42	40,12	32,85	1,81
D11-S	73,31	17,49	15,75	4,19
D13	75,93	23,51	21,37	3,23
C03-1280 °C	76,44	19,60	14,82	3,90
C04	82,68	22,33	18,74	3,70
D14-P	84,31	22,19	20,23	3,80
D14-P	84,31	22,19	20,23	3,80
D14-S	84,41	19,60	17,92	4,31
C05	89,59	17,50	15,44	5,12
D15	89,80	20,89	20,17	4,30
D16	90,34	33,74	33,24	2,68
D17	90,71	27,31	24,33	3,32
D18	91,39	24,23	21,62	3,77
D19	92,33	18,11	14,79	5,10
D20	92,38	16,91	15,78	5,46
D21	93,48	15,25	12,16	6,13

P: prensado S: socado * temperatura máxima de tratamento térmico

Uso da otimização multivariada em um sistema de fluxo acoplado ao F AAS aplicando os sorventes Al_2O_3 e Nb_2O_5 para a pré-concentração de Cd em amostras aquosas.

Érica Silva Souza

Almeida e Melo et al.^[35,45] obtiveram cerâmica porosa a partir da alumina A1000 pela técnica de conformação direta com amido comercial. A alumina A1000 possui tamanho médio de partícula de 0,45 μm , área superficial de 8,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e densidade igual a 3,89 g cm^{-3} . O amido utilizado foi o de mandioca, de densidade igual a 1,55 g cm^{-3} . O material formador de grandes poros foi o poliestireno expandido em esferas com diâmetro na faixa de 2,36-2,80 mm e densidade igual a 0,023 g cm^{-3} . A densidade e a porosidade aparente dos materiais foram $1,72 \pm 0,0032 \text{ g cm}^{-3}$ e $50,00 \pm 0,73 \% \text{ m/v}$. As figuras 5a e 5b mostram a porosidade formada pela esfera do poliestireno expandido em uma amostra calcinada e detalhes sobre a superfície do poro, em aumento de 8 a 16 vezes, respectivamente.

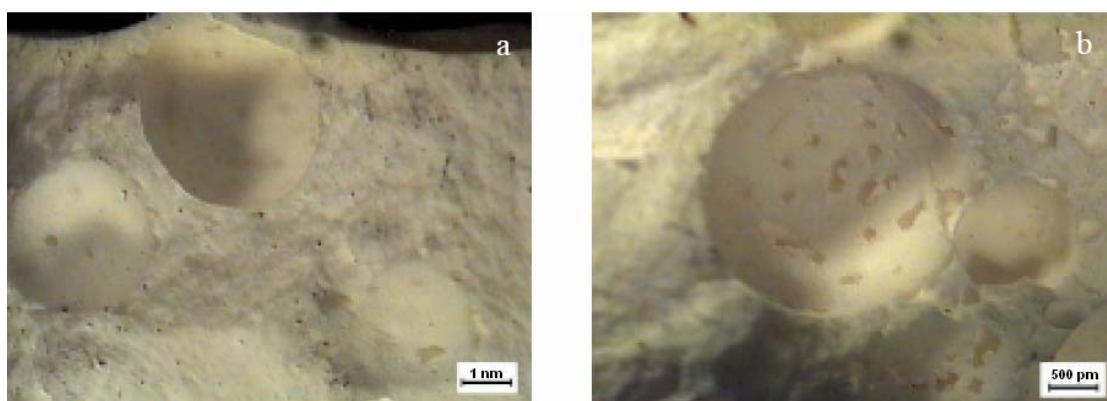


Figura 5. Espectroscopia (a) da superfície da amostra e (b) da superfície do poro. ^[45]

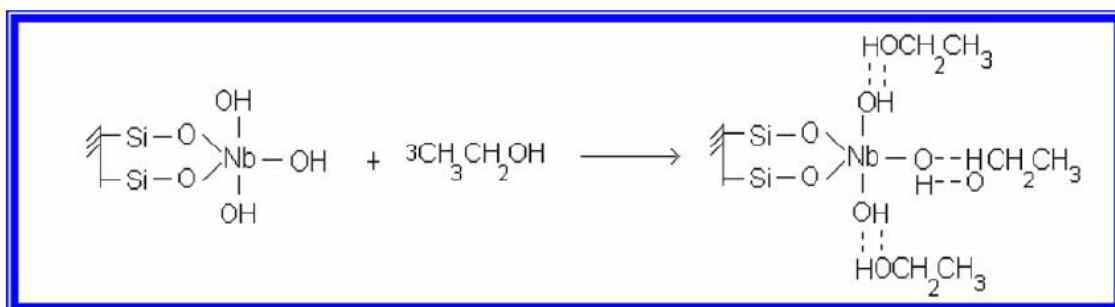
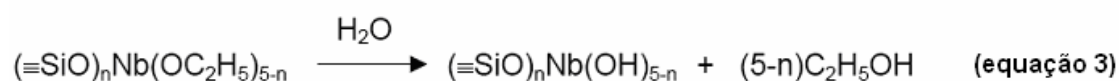
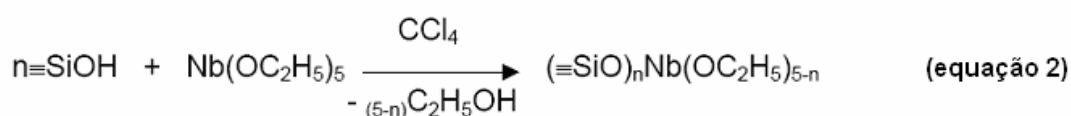
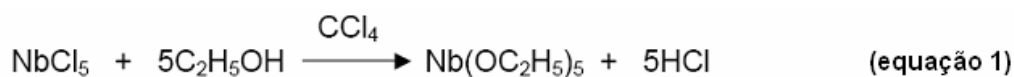
1.4.2 Óxido de nióbio

O óxido de nióbio (V) é um sólido estável que dificilmente se reduz. Este óxido apresenta dois tipos de acidez em sua superfície: acidez de Lewis, que ocorre em átomos de metal coordenativamente insaturados, podendo então aceitar um par de elétrons, e acidez de Brönsted, em que grupos hidroxilas podem doar prótons. ^[12]

A síntese e caracterização do óxido de nióbio (V), depositado sobre a superfície da sílica gel, tem sido objeto de investigação por vários pesquisadores. Este material apresenta propriedades físicas e químicas diferentes do seu respectivo óxido. É estável em temperaturas elevadas, ou

seja, até 600 °C. Os sítios ácidos de Lewis são também mais estáveis do que os sítios presentes somente no óxido. Silva ^[12] e Oliveira ^[46] sintetizaram e estudaram os parâmetros de adsorção, deste trocador iônico, para os íons Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II) e Hg (II). A adsorção dos íons metálicos foi realizada em meio tamponado a pH 5.

A modificação da superfície da sílica por haletos de metais de transição hidrolisáveis pode ocorrer com a formação de mono e policamadas. Esta modificação ocorre com o haleto do metal de transição na fase gasosa, em temperaturas elevadas, ou na presença de um solvente orgânico no qual o haleto é solúvel. A sílica gel tem sido modificada com óxido de nióbio (V) conforme as reações a seguir. ^[12,46]



O óxido de nióbio (V) encontra-se ligado à superfície da sílica gel pela ligação O-Nb, que é estável e resistente ao tratamento ácido e básico. A quantidade do metal fixada nesta matriz foi de 0,38 mmol g⁻¹. ^[12,46]

Silva et al. ^[40] descrevem a aplicação de Nb₂O₅-SiO₂, a partir do NbCl₅, usado em um sistema automatizado de pré-concentração em linha para determinação de cobre e cádmio por F AAS. Após os parâmetros serem otimizados, alcançaram os seguintes resultados para Cd: limite de detecção

de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, RSD 1,6%, fator de enriquecimento igual a 33,0 vezes, coeficiente de correlação 0,9998.

Pereira e Kubota ^[29] prepararam um eletrodo de pasta de carbono contendo riboflavina imobilizada em suporte inorgânico. Este suporte inorgânico consiste na adsorção de riboflavina (RF) sobre a sílica gel previamente modificada com óxido de nióbio (SN). O diâmetro médio dos poros e área superficial para a SN foram $6,0 \text{ nm}$ e 496 ± 7 .

1.5. Análise por injeção em fluxo (FIA)

Em 1975 iniciou-se a era FIA, que é a metodologia analítica realizada através do sistema de injeção em fluxo proposta por Ruzicka e Hansen. Neste método, a amostra é injetada em uma solução carregadora não segmentado e desta forma transportada até o detector. Dentre o percurso entre o ponto de injeção e o detector, a amostra pode sofrer uma série de processos, tais como, dispersão, receber reagentes por confluência, diálise, etc. ^[47]

Nos últimos anos, técnicas de injeção em fluxo usando separação e pré-concentração em linha, mostraram ser eficientes e efetivos para aumentar a sensibilidade de F AAS. Com a operação em linha, as desvantagens da operação em batelada puderam ser superadas, enquanto os benefícios de separação e pré-concentração foram aumentados. Vários tipos de técnicas foram adaptados para separação em FIA em série e sistemas pré-concentração para F AAS. ^[2]

O sistema em fluxo pode ser composto por diferentes componentes, tais como bomba peristáltica, amostradores, pontos de adição de reagentes, reatores, colunas de troca iônica e comutadores, que podem deslocar o percurso do analito de sua posição original até outra pré-selecionada, proporcionando uma grande variedade de metodologias analíticas. ^[10,48]

O sistema FIA tem se destacado devido à sua versatilidade e possibilidade de acoplamento com os mais distintos sistemas de detecção disponíveis em instrumentação analítica, pré-concentração eficiente, remoção de matriz, redução do volume da amostra e reagentes, redução do risco de

contaminação, apresentando custos operacionais e de manutenção relativamente baixos. [31,47,49]

Por estes motivos, milhares de trabalhos aplicando FIA foram publicados, tornando-a uma importante ferramenta analítica.

1.6. Metal pesado: o cádmio

Cádmio é um elemento constituinte natural da crosta terrestre. A cada ano 15.000 toneladas de cádmio [18] são produzidas mundialmente para confecção de baterias de níquel-cádmio, pigmentos e óleo opaco de cor amarela usado por pintores, como estabilizadores químicos, por exemplo, de policloreto de vinila (PVC), camadas de metal e ligas. É lançado no ambiente principalmente na forma de resíduo industrial. Entretanto, a poluição difusa acontece devido ao uso de fertilizantes e emissões urbanas de Cd (II), que é um dos componentes de fertilizantes e pode entrar no ambiente provocando uma contaminação antropogênica extensa na terra, ar e água. [50,51]

Embora o uso de Cd ao longo dos séculos tenha diminuído, a deposição ocorrida no século XX permite que a concentração deste continue aumentando no ecossistema terrestre e aquático, portanto expondo o homem e a vida selvagem a níveis críticos deste elemento. [51,52]

A Agência Internacional para Pesquisa em Câncer classifica o cádmio como um carcinogênico humano. Cádmio é um elemento sem função biológica conhecida, altamente tóxica e um dos contaminantes ambientais mais sérios. Este metal pode representar um mecanismo novo através do qual os genomas podem se desestabilizar, informou recentemente Gordenin. [53]

Por causa de sua baixa taxa de excreção (meia-vida biológica de 10 a 30 anos), [18] o cádmio tem capacidade de acumulação em organismos vivos, visto que a exposição anormal de níveis de cádmio pode resultar em sua acumulação no córtex renal causar uma série de reações adversas, como cálculos renais, deficiência orgânica renal tubular e também danos pulmonares e hepáticos. O meio de contaminação deste metal é a ingestão de comida e água, onde 50% do Cd inalado/ingerido é absorvido. [49]

Devido a esta toxicidade, o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Cd em nível de traço em amostras ambientais e biológicas tem sido de grande interesse.

A FAO (Food and Agriculture Organization das Nações Unidas) e a WHO (World Health Organization) estabeleceram, em junho de 2003, diretrizes para a qualidade da água potável em concentrações permissíveis de $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ para Cd (II).^[54] Segundo a Legislação Brasileira (Apêndice I), para as água de classe II e III o teor máximo admitido é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Na emissão de efluentes o teor máximo de Cd total é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Em água naturais as principais espécies de Cd são o Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$ e $\text{Cd}(\text{OH})_2$, como está demonstrado na Figura 6, onde o raio do cátion hidratado é de $4,26 \text{ \AA}$.^[55]

A Figura 6 demonstra a distribuição de espécies de Cd (II) em função do pH.

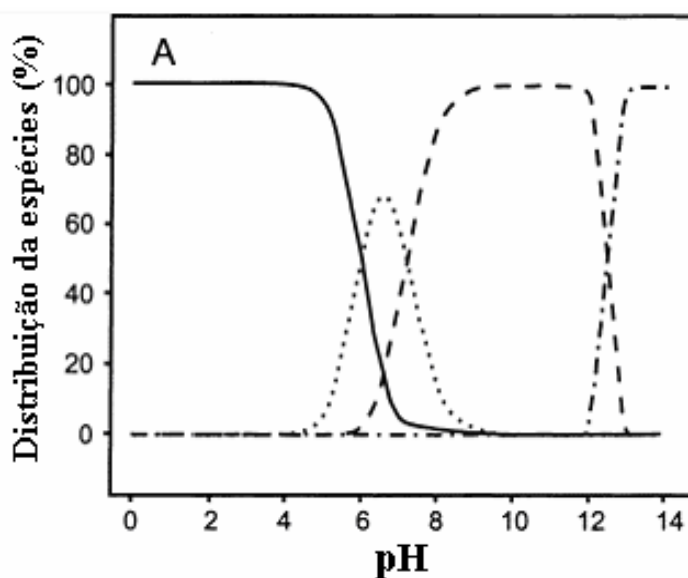


Figura 6. Diagrama da distribuição das espécies de Cd (II) em função do pH em uma solução de $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. — Metal livre; ... MeOX^+ ; - - - MeOX_2 ; -.-.- Espécies de hidróxido.^[25]

A concentração total de Cd e a acidez da solução influem nas concentrações relativas das espécies.

Muitas metodologias descrevem a determinação de cádmio em diferentes tipos de amostras. Na Tabela 6 estão descritas algumas destas metodologias.

Tabela 6. Métodos publicados para determinação de cádmio.

Detecção	Metodologia	Eluente	LD ^a (µg L ⁻¹)	Tipo de amostra	Ref. ^b
F AAS	Pré-concentração por FI sorção nas paredes internas de um PTFE (KR) com TAC como quelante	HNO ₃ 15%	0,04	Água potável e mineral	2
F AAS	FI com injetor comutador com Ambelite XAD-4 e agente complexante DDTP	4 mol L ⁻¹ HCl	1	Biológico	56
F AAS	SPE com colunas empacotada com resina de poli-Cd (II)-DAAB-VP	0,5 mol L ⁻¹ HCl e 2mL de DDI	0,093	Sedimento de rio	18
F AAS	FI em linha com ácido acrílico exertado em fibras de PTFE	0,5 mol L ⁻¹ HCl	0,10	Ambiental e biológica	5
F AAS	Pré-concentração em linha com minicoluna de Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	1 mol L ⁻¹ HNO ₃	0,1	Material de ref. 15666a	40
F AAS	FI-LLE associado ao separador gravitacional de fase com agente complexante APDC	BIMK	0,02	Água do mar e de rio	9
F AAS	Pré-concentração com cloreto de naftaleno-metiltriocetilaminio	1,5 mol L ⁻¹ HNO ₃	0,6	Água de rio	1
F AAS	SPE com carvão ativo e APDC como agente complexante	3 mol L ⁻¹ HNO ₃	0,008	Água do mar	20
F AAS	Pré-concentração em linha com casca de arroz modificada	1 mol L ⁻¹ HNO ₃	1,14	Água de lago	4
F AAS	Pré-concentração em linha com minicoluna de poliuretano e BTAC com agente complexante	0,1 mol L ⁻¹ HCl	0,27	Farina de arroz e fígado bovino	21
F AAS	SPE em linha com Amberlite XAD 2 com TAM como agente complexante	0,5 mol L ⁻¹ HCl	1,2	Lagosta e farinha de arroz	13
F AAS	FI com PDI-18 como material sorvente e APDC como agente complexante	MIBK	0,08	Tecido de ostra, fígado bovino e água de rio	49
ET AAS	FI-SI em linha com C ₁₈ e APDC como agente complexante	Etanol	0,5x10 ⁻³	Água do mar, de rio, mineral e potável	57
AAS	FIA com quitosana 8-hidroxiquinolina como agente complexante	0,5 mol L ⁻¹ HNO ₃	0,1	Água potável, da Lagoa do Peri e do mar	39
ET AAS e plataforma de L'vov	FI em linha com ligante macrocíclico imobilizado sobre sílica gel	2 mol L ⁻¹ HNO ₃	0,8x10 ⁻³	Água e urina	26
F AAS	FI em linha com C ₁₈ – sílica gel e DEtDPA como agente complexante	Metanol	0,8	Ambiental	58
F AAS	SPE – FIA em linha com alumina	0,25 mol L ⁻¹ HNO ₃	0,08	Água potável	*
F AAS	SPE – FIA em linha com óxido de níbio	0,25 mol L ⁻¹ HNO ₃	0,07	Água potável	*

^a limite de detecção; ^b referência; * neste trabalho.

Uso da otimização multivariada em um sistema de fluxo acoplado ao F AAS aplicando os sorventes Al₂O₃ e Nb₂O₅ para a pré-concentração de Cd em amostras aquosas.

Érica Silva Souza

Recentemente, a poluição do ambiente por metais pesados, inclusive chumbo e cádmio, recebeu atenção considerável. Estes elementos se acumulam em organismos vivos e têm potencial tóxico alto. O parque industrial de produção de fertilizantes, pigmentos, óleo ardente e carvão, bem como a incineração de rejeitos, pode provocar uma extensa contaminação da terra, ar e água. ^[55,59]

1.7. Quimiometria

A otimização de métodos analíticos pode ser estabelecida de dois modos diferentes: (a) metodologia univariada, onde uma variável é otimizada a cada experimento, que tem uma interpretação mais fácil, mas requer uma grande quantidade de reagentes e tempo, e as interações entre variáveis não são consideradas e (b) metodologia multivariada, que são mais rápidas, mais econômicas e efetivas, e permite que mais uma variável seja otimizada simultaneamente. ^[4,60,61]

O uso de técnicas experimentais multivariadas está ficando mais difundido em química analítica. A ferramenta multivariada permite otimizar simultaneamente algumas variáveis, sendo o mais comum o planejamento fatorial de dois níveis, no qual todo fator é estudado experimentalmente em apenas dois níveis. Devido à simplicidade e relativo baixo custo, planejamentos fatoriais são muito úteis para estudos preliminares ou nos passos iniciais de uma otimização e são quase obrigatórios quando o problema envolve um número grande de fatores. ^[2,29]

Por outro lado, desde que só dois níveis são usados, o modelo que pode ser ajustado a estes planejamentos é um pouco restrito. Se um modelo mais sofisticado é requerido, para a localização ótima de condições experimentais, então tem que se recorrer para a superfície de resposta maior e empregar mais que dois níveis de fator. ^[62,63]

A matrix Doehlert, proposta em 1970, tem a vantagem de ajustar um determinado modelo, com menos corridas experimentais. ^[63] A primeira aplicação em Química Analítica foi descrita para a otimização de um processo de separação de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC). ^[63] Desde então, outras aplicações incluem este procedimento como a otimização de:

Uso da otimização multivariada em um sistema de fluxo acoplado ao F AAS aplicando os sorventes Al_2O_3 e Nb_2O_5 para a pré-concentração de Cd em amostras aquosas.

sistema de pré-concentração em linha para determinação de zinco, ^[60] variável experimental espectrofotométrica em procedimentos que usam fase sólida, ^[60] processos para extração solvente de vários metais, ^[60] procedimento para determinação de espectrofotométrica de lítio em drogas ^[59], fatores de um procedimento usando espectrofluorimetria, ^[60] e variáveis experimentais em voltamétrica. ^[60]

A matrix Doehlert tem ampla aplicação em várias áreas da ciência. Esta permite a identificação das variáveis significantes em uma experiência e indica condições para uma melhor resposta analítica. Outra vantagem da matrix Doehlert é a projeção em cima de um ponto central, que resulta em um valor de eficiência maior, o qual é a combinação entre os pontos eqüidistantes de cada variável, resultando em apenas mais um experimento. ^[64,67]

A identificação do ponto crítico, que pode ser um ponto de máximo, mínimo ou tipo de sela, leva em consideração o cálculo das derivadas parciais da equação obtida durante a otimização.

Ferreira et al. ^[64] já usaram matrix Doehlert para otimização de um procedimento de pré-concentração para determinação de molibdênio e vanádio em amostras de água do mar por ICP OES, de sistemas de pré-concentração em linha para a determinação de chumbo e zinco por F AAS ^[39,65] e para a otimização de condições instrumentais para determinação de arsênio em nafta em GF AAS. ^[65] Mais recentemente, um procedimento foi desenvolvido para a determinação de traço de silício em amostras de nafta usando GF AAS. ^[48]

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo geral

Verificar a viabilidade da aplicação de dois novos materiais sorventes, a alumina (Al_2O_3) e o óxido de nióbio (Nb_2O_5) para a pré-concentração de traços de Cd em matrizes aquosas e quantificação por F AAS.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver metodologia analítica para a determinação de traços de Cd utilizando mini-colunas contendo os materiais sorventes propostos em um sistema FIA acoplado diretamente ao F AAS;
- Otimizar o sistema analítico através das ferramentas quimiométricas (planejamento fatorial e superfície de resposta) e avaliar quais das variáveis químicas e de fluxo são significativas;
- Determinar os parâmetros analíticos de mérito para cada sorvente estudado utilizando as condições otimizadas;
- Avaliar alguns interferentes, para cada sorvente, no procedimento analítico proposto;
- Efetuar a determinação de cádmio em água potável, coletada em diversos pontos do município de Florianópolis-SC e em amostra controle de qualidade por F AAS.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 50 (Vitória, Austrália), sem corretor de fundo, e uma lâmpada de cátodo oco para Cd, operada em 228,8 nm e corrente 4,0 mA, da Hitachi 4S (Mitorika, Ibaraki, Japão) foi utilizado para a quantificação de Cd. O equipamento estava equipado com atomizador em chama (chama ar-acetileno, com fluxo de acetileno e de ar ajustados em 2,0 L min⁻¹ e 10,0 L min⁻¹, respectivamente). A altura do queimador utilizada foi de 7,5 mm. O sinal de absorvância foi obtido em altura de pico. A taxa de aspiração do nebulizar do espectrômetro foi de 5 mL min⁻¹.

Uma bomba peristáltica Ismatec-IPC (Glattbrugg, Suíça) de 8 canais, provida com tubos de Tygon® e Viton, foi usada para propulsionar todas as soluções através da minicoluna, formando o sistema em fluxo mostrado na Figura 7 da página 28.

Válvulas solenóides de três vias foram utilizadas para selecionar passos de pré-concentração e eluição, conforme mostrado na Figura 7. Os conectores dos sistemas de pré-concentração em fluxo foram feitos de Teflon, na forma de Y. Tubos de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm foram usados nos sistemas em fluxo.

Um pH metro Metler Toledo 320 foi usado para ajustar o pH das soluções.

3.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água desionizada proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® da Millipore® (Bedford, MA, USA).

A limpeza dos aparatos de laboratório foi feita com o uso de uma solução 2% (v/v) de Extran® Merck (Darmstadt, Alemanha) e solução 10% (v/v) de ácido nítrico Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Os aparatos foram

mantidos submersos durante 24 horas em cada uma destas soluções e a seguir foram enxaguados com água desionizada.

As soluções de calibração foram preparadas com concentrações variando de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio. A solução para o estudo da saturação das mini-colunas foi de 25 mg L^{-1} de cádmio. Tais soluções foram preparadas fazendo-se as diluições apropriadas de uma solução estoque 2000 mg L^{-1} de cádmio (Carlo Erba, Milão, Itália).

As soluções de ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha), usadas como eluente, foram preparadas por diluições adequadas, e utilizadas em diferentes concentrações nos procedimentos de otimização das variáveis químicas.

Solução tampão de ácido acético – acetato foi preparada pela mistura de soluções de ácido acético 2 mol L^{-1} (Carlo Erba, Milão, Itália) e acetato de sódio 2 mol L^{-1} (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) na razão de 1 : 0,75, respectivamente, e o pH foi ajustado em 4,4.

Solução tampão de Sørensen ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$) foi preparada pela mistura das soluções de dihidrogenofosfato de potássio $0,067 \text{ mol L}^{-1}$ e monohidrogenofosfato de sódio $0,084 \text{ mol L}^{-1}$, ambos Vetec (Rio de Janeiro, Brasil), na razão de 1 : 0,02, respectivamente, e o pH foi ajustado em 6,7.

Solução Tampão tris(hidroximetil)aminometano, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ da Aldrich (Milwaukee, USA) foi preparada pela dissolução de 0,6 g do reagente em água e o pH foi ajustado em 8,1 sendo o volume final de 100 mL.

Para o estudo de interferentes na sorção do cádmio, os seguintes íons foram utilizados: Na^+ ; K^+ ; Ca^{2+} ; Ba^{2+} ; Ag^+ ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Pb^{2+} ; Fe^{3+} ; Al^{3+} ; NO_3^- ; CO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ; PO_4^{3-} e Cl^- . Neste procedimento, adicionou-se o sal do íon interferente com concentrações variando de 1 a 100 mg L^{-1} na solução de trabalho de cádmio. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Os materiais certificados usados para validação do método foram: A 1071 – Amostra Certificada de Água Potável e A 1031 – Solução Padrão de Controle de Qualidade (ambas da Alpha Resources, Stevensville, MI, USA).

3.3 Obtenção dos sorventes

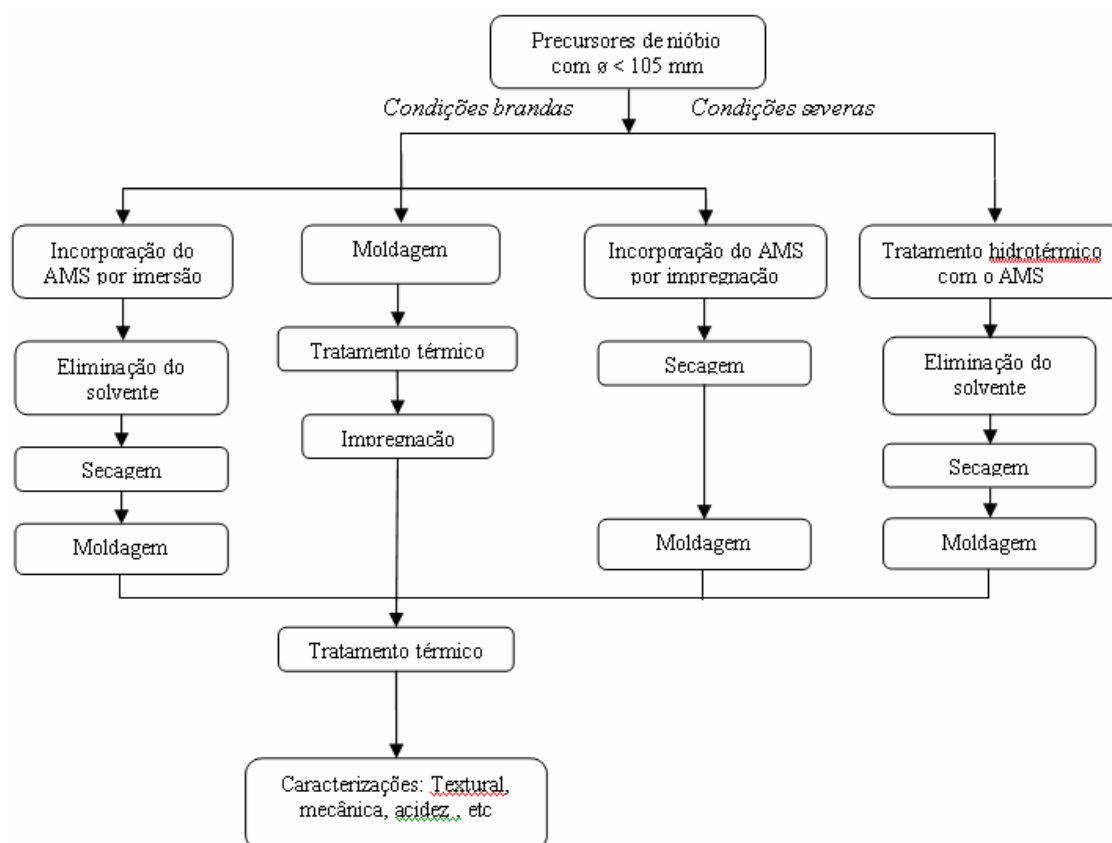
3.3.1 Preparação da alumina (Al_2O_3)

O método consiste na obtenção de uma macroesfera híbrida composta de hidróxido de alumínio e polímero orgânico (quitosana). Através da eliminação do biopolímero pelo tratamento térmico, uma macroesfera porosa de Al_2O_3 é obtida.

Para obtenção das macroesferas de Al_2O_3 , foi preparada uma solução do nitrato de alumínio onde 4,60 g do sal $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Riedel-de-Häen) foram dissolvidas em 200 mL de água destilada. Concomitantemente foi preparada uma solução do biopolímero Quitosana (Qts - Merck) dissolvendo 1,50 g do polímero em 50 mL de uma solução de ácido acético (5% v/v). As duas soluções foram então misturadas, na razão monômero:alumínio igual a 1,5:2, e adicionadas, na forma de gotas, com o auxílio de uma bomba peristáltica, em uma solução alcalina de NH_4OH (50% v/v) sob vigorosa agitação. As macroesferas formadas foram retiradas da solução alcalina com o auxílio de uma peneira e secas em temperatura ambiente por 72 h. Depois de secas as esferas foram calcinadas, nas temperaturas de 350, 450, 550, 700 e 900 °C. A alumina calcina a 550°C foi utilizada nas determinações posteriores.

3.3.2 Preparação do óxido de nióbio (Nb_2O_5)

O óxido de nióbio (V) foi preparado pelo Grupo de Catálise LCP do Instituto Nacional de Pesquisa Espacial (INPE). O método de obtenção do óxido de nióbio pode ser representado pelo fluxograma a seguir, figura 7, com as principais etapas envolvidas em cada uma das rotas.



AMS: Agente modificador da superfície

Figura 7. Métodos de obtenção do óxido de nióbio.

O precursor de óxido de nióbio extraído de Araxá-MG (HY-340 CBMM) é submetido a um tratamento hidrotérmico empregando-se certa massa do mesmo, dispersa em um agente químico específico. O conjunto é disposto em uma cápsula de teflon a qual é acoplada a uma autoclave em aço inoxidável e submetida às condições severas de temperatura e pressão.

Após o tratamento térmico a autoclave é resfriada, o conteúdo é submetido à filtração, sob vácuo em funil de Büchner, e à secagem. Após esta etapa, o material é separado granulometricamente e submetido a uma etapa de imersão em um agente ácido com concentração conhecida, com o objetivo de modificar a natureza de sua superfície. Elimina-se o solvente após o tempo determinado e então o material é novamente submetido a uma etapa de secagem em estufa com circulação forçada.

Neste ponto, o precursor óxido encontra-se passível de moldagem por extrusão, podendo ser peptizado empregando-se, para tal finalidade, um

agente ácido apropriado. A massa, apresentando propriedades reológicas adequadas à extrusão, é finalmente moldada com auxílio de um dispositivo de prensagem apropriado, tendo sua matriz um orifício conveniente.

3.4 Procedimento do sistema de pré-concentração FI em linha

Os materiais sorventes foram aplicados, individualmente, em um sistema de pré-concentração baseada em análise em fluxo. O sistema de FIA é composto de uma bomba peristáltica, quatro válvulas solenóides de três vias e uma mini-coluna de Teflon®, preenchida com 85,5 e 85,6 mg de Al_2O_3 e Nb_2O_5 respectivamente. O sistema de FI foi acoplada ao F AAS, conforme mostra a Figura 8. Duas minicolunas, a de Al_2O_3 com 50 mm e a de Nb_2O_5 com 40 mm de comprimento e ambas com 3 mm de diâmetro interno, foram preenchidas nas extremidades com pequena quantidade de lã de vidro, para evitar perda de material. As quatro válvulas solenóides de três vias foram acionadas por um programa de computador escrito em Quick BASIC 4.5. As etapas de sorção e dessorção dos analitos, no sistema de pré-concentração em linha, foram controladas por tempo. O sistema de pré-concentração em linha foi otimizado pelo método multivariado, com a finalidade de determinar as condições químicas e de fluxo ótimas para o analito sob investigação.

Na etapa de sorção do analito pelo material sorvente contido na mini-coluna (Figura 8A), a válvula V1 foi acionada, e as demais permaneceram desligadas. Um volume de 15 mL da solução, contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio (II), foi continuamente injetado no sistema de pré-concentração em uma vazão de $8,5 \text{ mL min}^{-1}$. Esta solução fluiu através da válvula V2, sendo o efluente descartado, enquanto o eluente percolou através da válvula V3 e foi bombeada para o seu próprio frasco através da linha de retorno.

Na etapa de dessorção do analito, a eluição foi realizada no sentido inverso ao de pré-concentração (Figura 8B). A válvula V1 foi desligada e as válvulas V2, V3 e V4 foram acionadas pelo programa do computador. O eluente, uma solução de HNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, percolou pelas válvulas V3, V2 e mini-coluna, respectivamente, em uma vazão de $7,0 \text{ mL min}^{-1}$. O eluato, que é o eluente mais o analito, ao passar pela válvula V4, foi introduzido diretamente no sistema nebulizador-queimador do F AAS. As leituras dos

sinais analíticos foram realizadas como altura de pico. Todas as análises foram feitas em triplicata. A limpeza e a ativação dos sorventes foram realizadas no mesmo sentido da eluição.

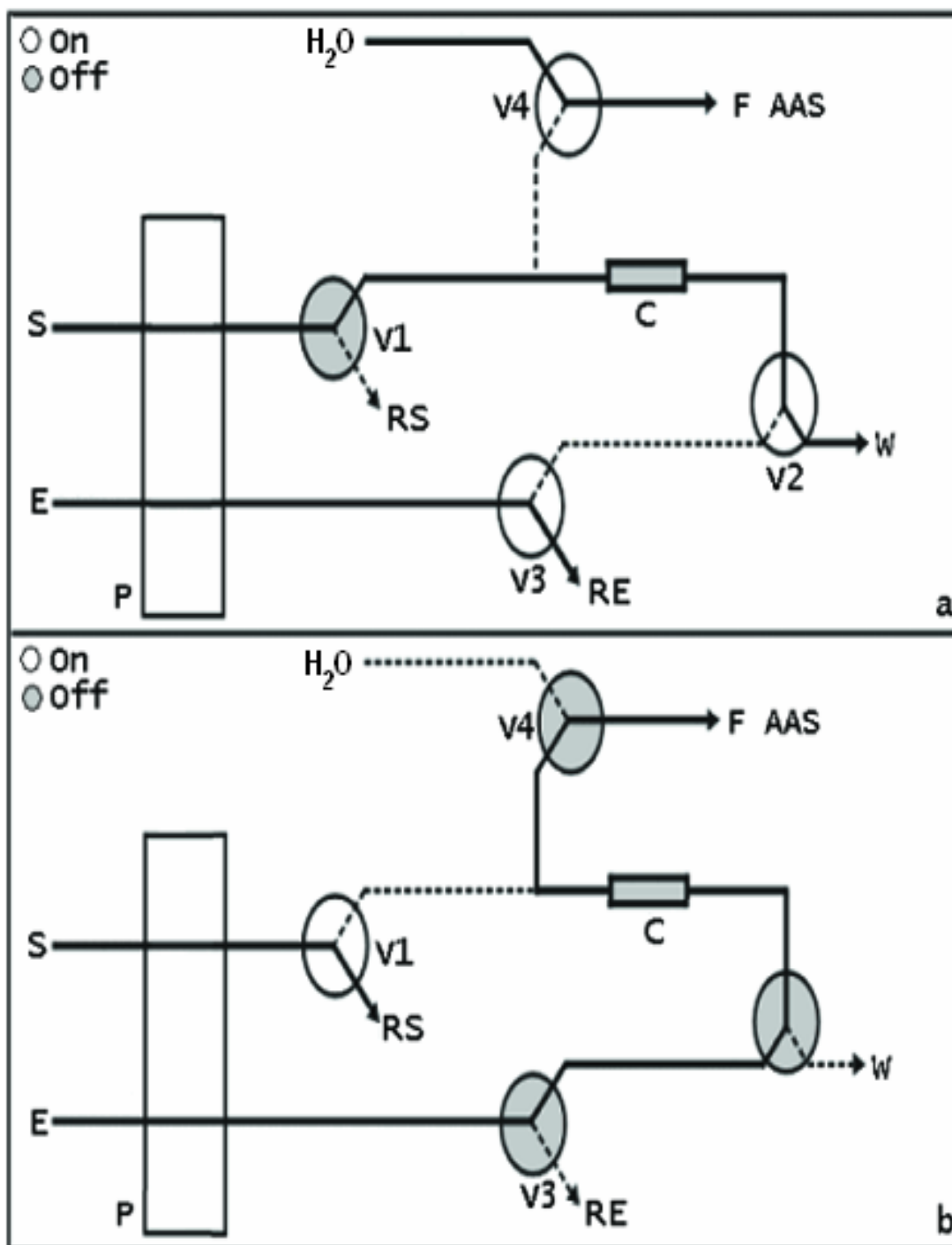


Figura 8. Sistema de pré-concentração em linha. (A): etapa de pré-concentração e (B): etapa de eluição. V: válvula, C: minicoluna contendo o sorvente, RS: retorno do fluxo da amostra ou eluente; W: descarte; E: eluente; S: amostra. Círculo hachurado (Off): válvula ligada e círculo em branco (On): válvula desligada.

3.5. Procedimento de quantificação das amostras

O procedimento de quantificação do Cd foi realizado através de curvas de calibração com soluções padrão. As soluções padrão e as amostras de água potável, coletadas no município de Florianópolis-SC, foram submetidas ao mesmo procedimento analítico. As amostras analisadas nesse estudo foram coletadas de pontos de abastecimento da CASAN localizadas no Aeroporto, Centro, Coqueiros, Córrego Grande, Estreito, Jurerê Tradicional, Saco Grande, Trindade e UFSC. As amostras, após o devido ajuste de pH, foram submetidas ao processo de pré-concentração.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos materiais sorventes

4.1.1 Caracterização da alumina

O desenvolvimento de materiais mesoporosos com elevada área superficial é de grande interesse para aplicação em catálise heterogênea. O diâmetro de poros desempenha um importante papel, atuando na conversão dos reagentes e na seletividade dos produtos. A alumina é um dos óxidos metálicos mais amplamente usados em processos catalíticos.

A preparação de esferas de alumina é um método atrativo de produção de óxidos com elevada área superficial e volume de poros. Em adição, catalisadores esféricos possuem a vantagem de permitir o empacotamento uniforme no leito catalítico.

Para a caracterização das macroesferas de alumina foram realizadas análises termogravimétricas (Figura 9) que indicaram perda de massa entre 250 e 500°C, os quais foram atribuídas a decomposição do polímero e eliminação de material residual, e posterior eliminação de carbono residual. A amostra calcinada em 350°C apresentou coloração preta, apontando para a presença de carbono residual. Com temperaturas superiores de calcinação (450 até 900°C) as amostras apresentaram colorações brancas, indicando a eliminação do carbono, concordando com os resultados de análise termogravimétrica.

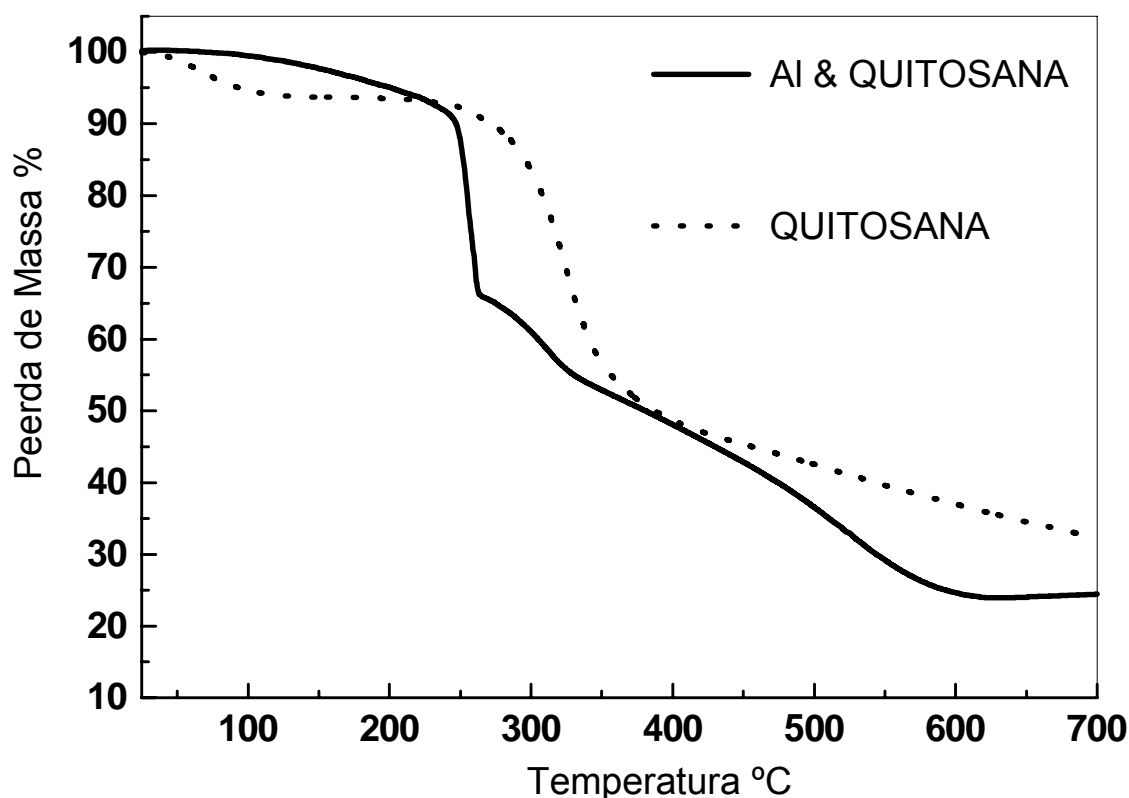


Figura 9. Análise Termogravimétrica da Quitosana e Alumínio com Quitosana

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , apresentaram perfis de material mesoporoso. No entanto, também foi observada a presença de microporos. Com o acréscimo da temperatura de calcinação, a presença de mesoporos é favorecida. Tal comportamento é atribuído à eliminação do carbono residual. O carbono residual no interior da matriz contribui significativamente para a área superficial. A amostra Al-350°C apresentou área de $464 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por outro lado, com a eliminação do carbono residual, os poros permanecem vazios promovendo um grande acréscimo no volume de poros total. Apesar do decréscimo da área superficial, a amostra Al-700°C apresentou área de $313 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A Tabela 7 apresenta os dados relativos a caracterização da alumina obtida nesse estudo.

Tabela 7. Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_{poros}) das macroesferas a diferentes temperaturas

Amostra	Al – 350 °C	Al – 450 °C	Al – 550 °C	Al – 700 °C	Al – 900 °C
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	464	396	343	313	180
V_{poros} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,354	0,658	0,651	0,581	0,524

Segundo Texeira, ^[35] na presença de poros muito grandes os macroporos apresentam área específica pequena para sofrer reações de funcionalização, gerando suportes com baixos valores de capacidade. A Tabela 8 compara esses parâmetros entre a alumina utilizada neste estudo e aquelas citadas na literatura.

Tabela 8: Comparação das áreas específicas e volumes de poros obtidos para a alumina à temperatura de 700 °C com aqueles citados na literatura (Tabela 2 e 7).

	Dados da literatura*	Material proposto
Área Específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	204-258	313
Volume dos poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	1,52-1,71	0,581

* Variância nos valores devido a influência da relação molar $\text{HCO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽³³⁾.

As caracterizações da área superficial e da distribuição de diâmetros de poros, os quais são parâmetros antagônicos, mas necessários à obtenção de materiais sorventes com boa qualidade de retenção e velocidade de difusão, são de grande necessidade para se avaliar o balanço entre área superficial e diâmetros de poros.

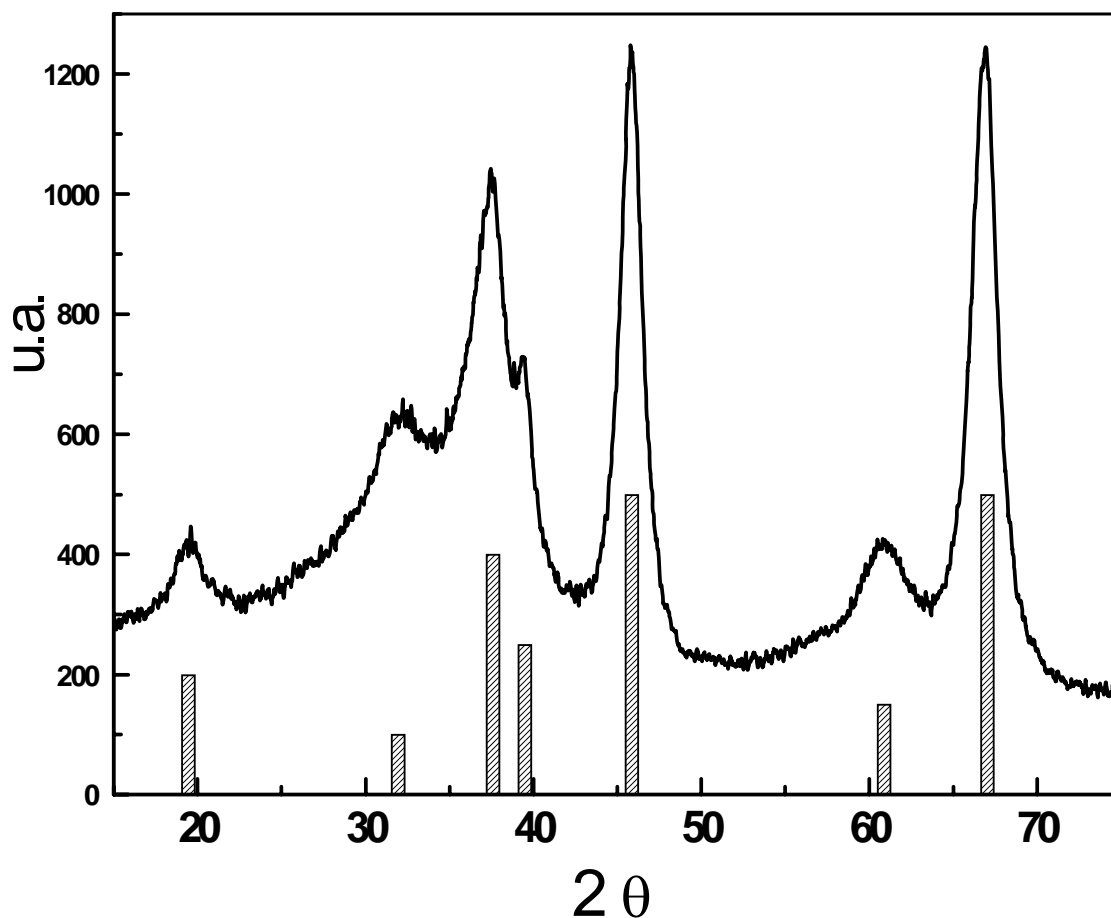


Figura 10. Análise de difração de raio-X da γ -alumina teórica (histograma) e γ -alumina mesoporosa.

A análise por difração de raios-X (Philips X'Pert) das amostras Al-550°C, Al-700°C e Al-900°C apontaram para a formação de γ -alumina, conforme ilustrado na Figura 10.

4.1.2 Caracterização do óxido de nióbio

O óxido de nióbio é oriundo do lote 01 e possui as seguintes informações gerais:

Forma geométrica cilíndrica “pellets”;

Diâmetro entre 2,5 mm;

Comprimento entre 3 e 5mm;

Resistência mecânica individual ao esmagamento igual a 14Nmm^{-1} ;

Área específica igual a $218\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

4.2 Otimização quimiométrica das variáveis químicas e do sistema de fluxo

4.2.1 Planejamento Fatorial

O procedimento proposto está baseado na SPE de cádmio (II) utilizando os sorventes alumina e óxido de nióbio, separadamente. O planejamento fatorial permitiu avaliar a importância de cada variável no sistema de pré-concentração utilizado. As variáveis estudadas foram: vazão do eluente na etapa de eluição, vazão da amostra na etapa de pré-concentração para um volume de 15 mL de amostra e concentração de Cd de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, pH da amostra e concentração do eluente. O programa STATISTICA 6.0 foi utilizado para o tratamento dos dados. O pH foi ajustado utilizando soluções tampão. As Tabelas 9 e 10 listam os valores de máximo e mínimo de cada variável e do ponto central.

Tabela 9. Variáveis e níveis usados no planejamento fatorial para SPE de Cd (II) com o sorvente alumina.

Variáveis	Nível baixo (-)	Nível alto (+)	PC (0)
Vazão do eluente (mL min^{-1})	2,00	5,50	3,75
Vazão da amostra (mL min^{-1})	2,00	5,50	3,75
pH	4,07	8,10	6,05
[HNO_3] (mol L^{-1})	0,25	2,50	1,30

PC:ponto central

Tabela 10. Variáveis e níveis usados no planejamento fatorial para SPE de Cd (II) com o sorvente óxido de nióbio.

Variáveis	Nível baixo (-)	Nível alto (+)	PC (0)
Vazão do eluente (mL min^{-1})	2,00	5,50	3,75
Vazão da amostra (mL min^{-1})	2,00	5,50	3,75
pH	3,89	8,08	5,97
[HNO_3] (mol L^{-1})	0,25	2,50	1,30

PC: ponto central.

Para um fatorial, $N=2^k + PC$, onde k é o número de variáveis (o qual neste estudo são 4), 2 é o número de níveis e PC é o ponto central, são necessários 17 experimentos para determinar os principais fatores do processo de SPE proposto. As Tabelas 11 e 12 mostram as matrizes utilizadas e a média do sinal analítico obtido, em altura de pico, em cada experimento realizado ($n=3$). Além da altura de pico, a razão entre sinal analítico e tempo da etapa de pré-concentração (em min) foi utilizado como resposta no programa quimiométrico. Esta razão foi denominada de eficiência de sinal (ES) e leva em consideração a frequência analítica do método. A leitura da absorvância foi lida em altura de pico pois o formato do mesmo mostrou uma menor deformidade de sinal.

Tabela 11. Matriz e os resultados obtidos no planejamento fatorial para SPE de Cd (II) com sorvente alumina.

	Vazão do eluente	Vazão da amostra	pH	[HNO ₃]	Abs	ES
1	-	-	-	-	0,0132	0,00176
2	+	-	-	-	0,0100	0,00133
3	-	+	-	-	0,0084	0,00307
4	+	+	-	-	0,0082	0,00300
5	-	-	+	-	0,0320	0,00426
6	+	-	+	-	0,0611	0,00815
7	-	+	+	-	0,1143	0,04182
8	+	+	+	-	0,1784	0,06527
9	-	-	-	+	0,0133	0,0018
10	+	-	-	+	0,0169	0,0022
11	-	+	-	+	0,0116	0,0042
12	+	+	-	+	0,0169	0,0062
13	-	-	+	+	0,0367	0,0049
14	+	-	+	+	0,0831	0,0111
15	-	+	+	+	0,0332	0,0121
16	+	+	+	+	0,0209	0,0076
PC	0	0	0	0	0,0674	0,01685

Tabela 12. Matriz e os resultados obtidos no planejamento fatorial para SPE de Cd (II) com sorvente óxido de nióbio.

	Vazão do eluente	Vazão da amostra	pH	[HNO ₃]	Abs	ES
1	-	-	-	-	0,1276	0,0170
2	+	-	-	-	0,2046	0,0273
3	-	+	-	-	0,0619	0,0226
4	+	+	-	-	0,0756	0,0276
5	-	-	+	-	0,1156	0,0154
6	+	-	+	-	0,2712	0,0362
7	-	+	+	-	0,1858	0,0678
8	+	+	+	-	0,3112	0,1138
9	-	-	-	+	0,1361	0,0181
10	+	-	-	+	0,2202	0,0294
11	-	+	-	+	0,1007	0,0368
12	+	+	-	+	0,1508	0,0552
13	-	-	+	+	0,1210	0,0161
14	+	-	+	+	0,1971	0,0269
15	-	+	+	+	0,1357	0,0496
16	+	+	+	+	0,2022	0,0740
PC	0	0	0	0	0,1980	0,0495

A significância das variáveis foi verificada pela análise de variância (ANOVA). O resultado do ANOVA para a otimização dos sistemas de pré-concentração para cádmio produziu os gráficos de Pareto. Os principais efeitos das variáveis estudadas sobre a eficiência de retenção de Cd nos sorventes estão mostrados nas Figuras 11A e 12A, as quais foram obtidas utilizando como resposta à altura de pico. A altura das barras é proporcional ao valor absoluto dos efeitos calculados levando em consideração a importância relativa de cada efeito. As Figuras 11B e 12B mostram os gráficos de Pareto quando utilizado a ES.

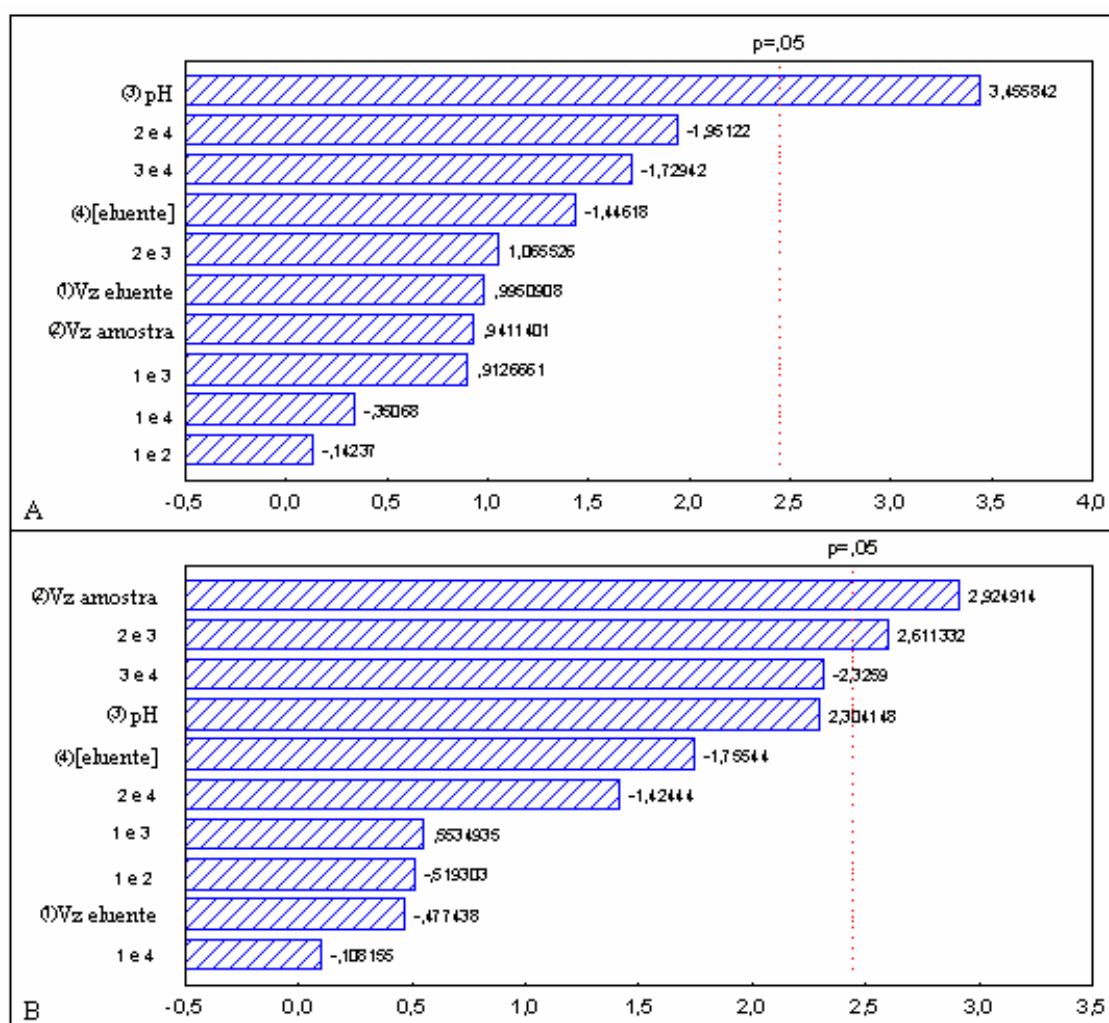


Figura 11. Gráfico de Paretos para o sorvente alumina: (A) Sinal da absorvância obtido pela altura de pico e (B) ES.

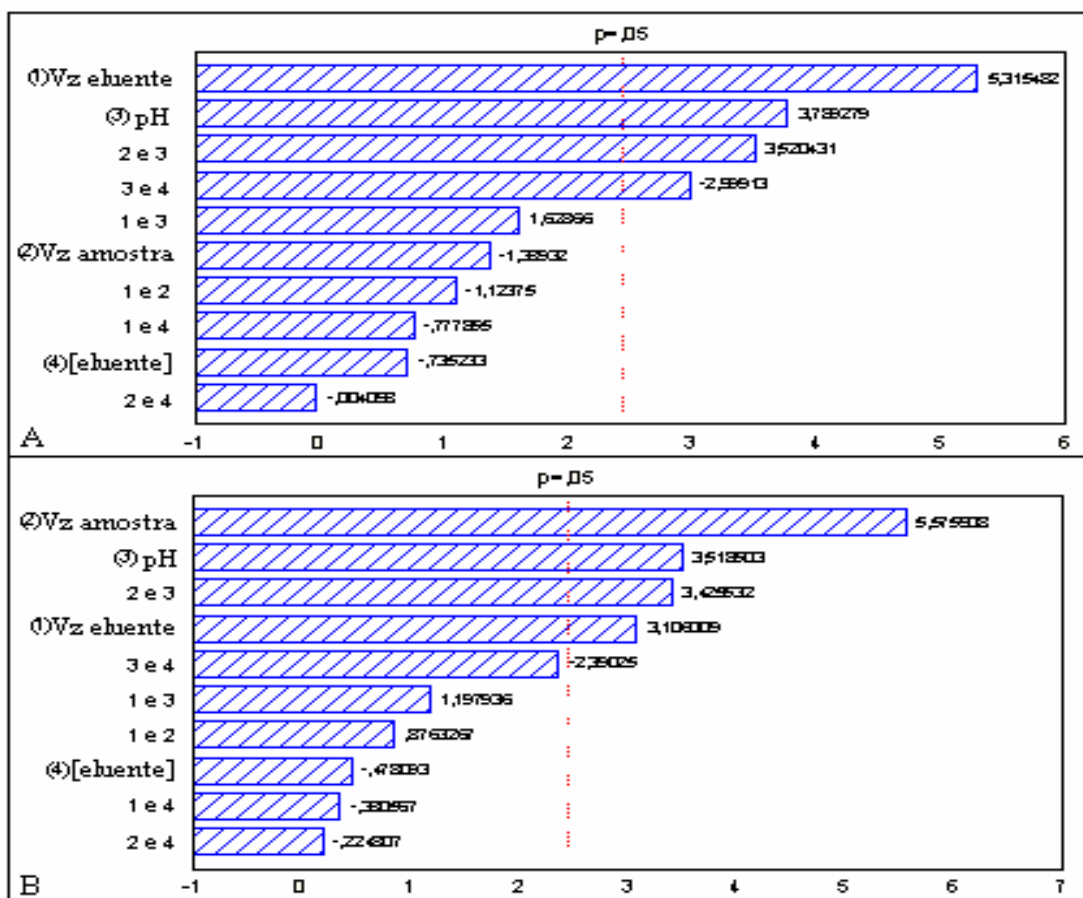


Figura 12. Gráfico de Paretos para o sorvente óxido de nióbio: (A) Sinal da absorvância obtido pela altura de pico e (B) ES

De acordo com as Figuras 11 e 12, o pH e a vazão da amostra são altamente significantes. Valores positivos para a vazão da amostra e pH indicam que nos níveis estudados, o sinal analítico aumentará com aumento destas variáveis. A concentração do eluente foi mantida em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

Apesar da vazão do eluente apresentar significância na extração de Cd com sorvente óxido de nióbio (ver Figura 12) e o planejamento fatorial indicar que vazões maiores favoreceriam o processo de extração, optou-se em trabalhar com uma vazão de $7,0 \text{ mL min}^{-1}$, a qual foi a maior vazão obtida experimentalmente. Além da interpretação do programa planejamento fatorial sobre a vazão do eluente, as Figuras 13 e 14 ilustram a necessidade de altas vazões de eluente, pois neste caso são obtidos melhores sinais analíticos.

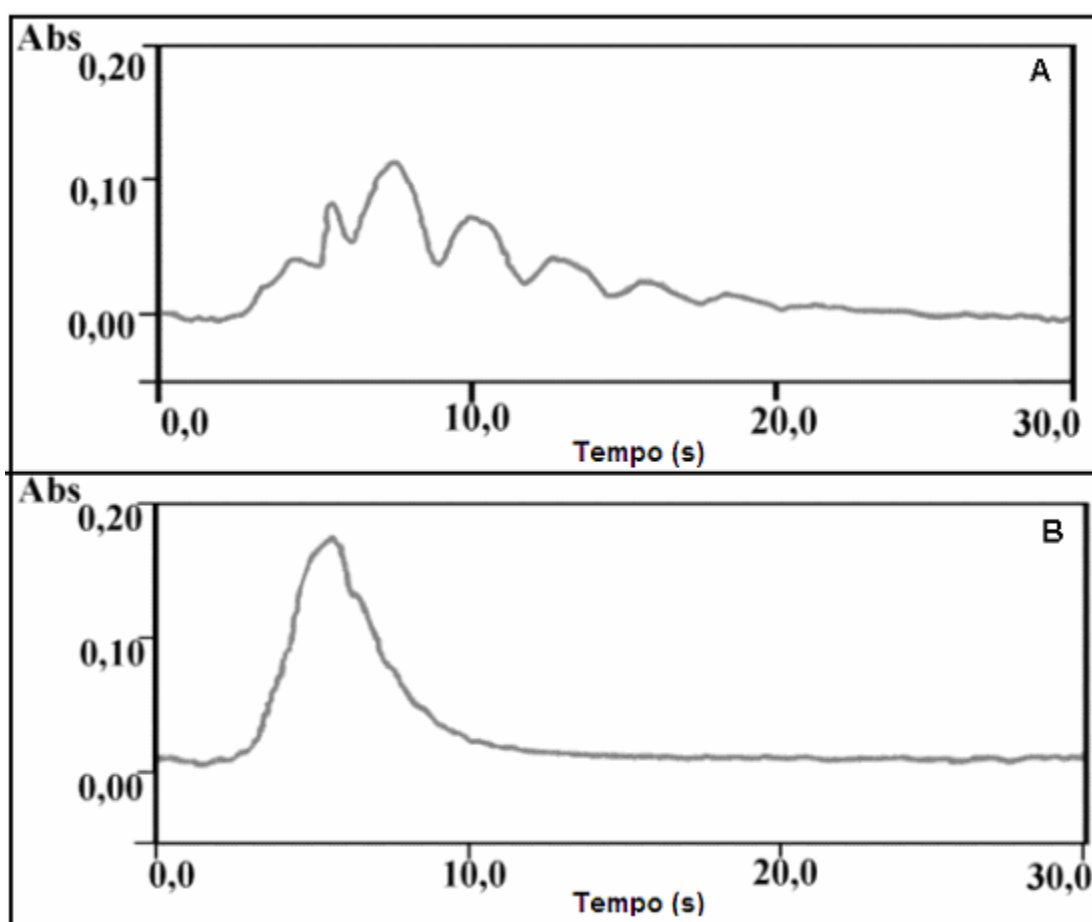


Figura 13. Absorvâncias obtidas durante 30 s de leitura com a minicoluna preenchida com alumina: (A) vazão do eluente de 2,00 mL min⁻¹ e (B) vazão do eluente de 5,50 mL min⁻¹. Dados extraídos da tabela 11.

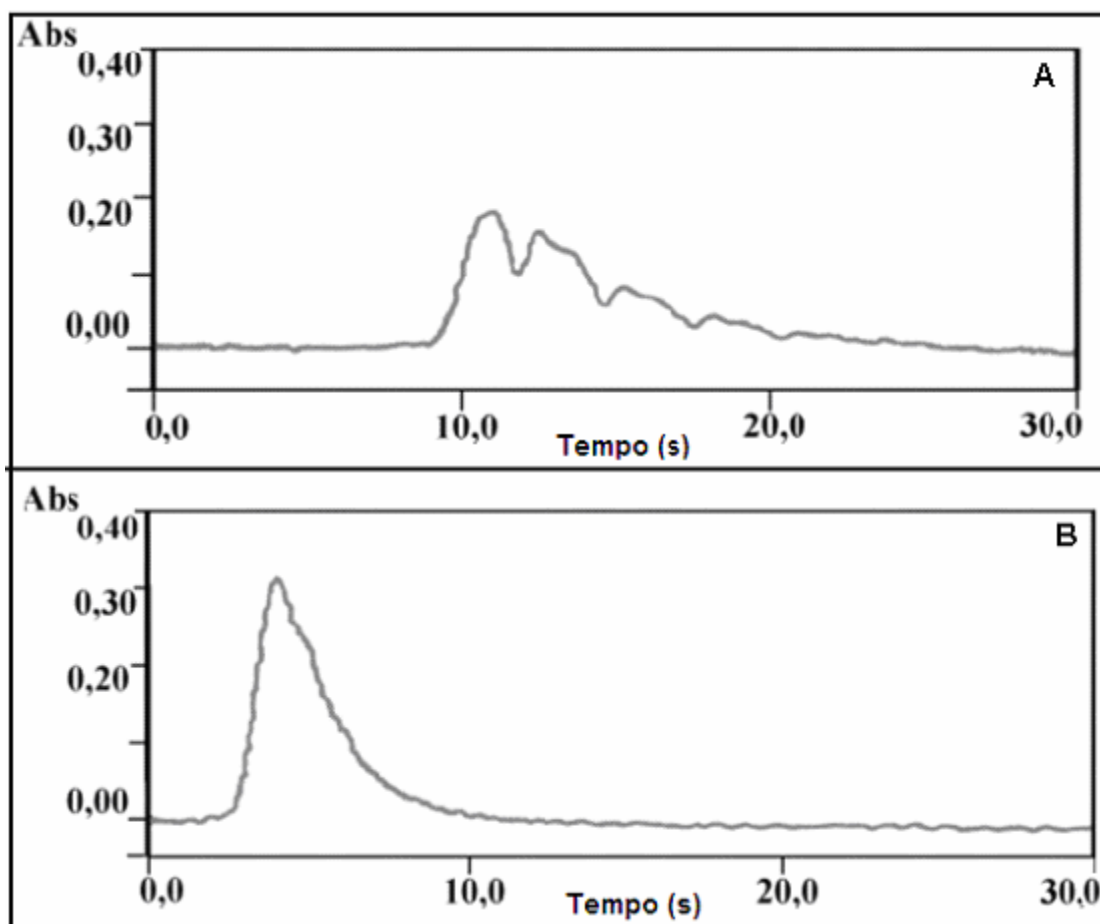


Figura 14. Absorvâncias obtidas durante 30 s de leitura com a minicoluna preenchida com óxido de nióbio: (A) vazão do eluente de $2,00 \text{ mL min}^{-1}$ e (B) vazão do eluente de $5,50 \text{ mL min}^{-1}$. Dados extraídos da tabela 12.

4.2.2 Superfície de Resposta

O resultado do planejamento fatorial demonstrou que as variáveis (pH e vazão da amostra) nos níveis estudados requerem uma otimização final. Assim, uma matriz Doehlert envolvendo estas variáveis foi executada para cada sorvente. O pH variou de 6 a 10 e a vazão da amostra de $5,5$ a $8,5 \text{ mL min}^{-1}$. Estas variações foram estabelecidas considerando os resultados do planejamento fatorial. Levando-se em conta a frequência analítica e os gráficos de Paretos, a resposta analítica utilizada nesta etapa foi ES. As sete experiências requeridas para a matriz Doehlert são descritas na Tabela 13. Foram usados os mesmo níveis destas variáveis para as duas minicolunas.

Tabela 13. Matriz Doehlert utilizado para otimização das variáveis significativas.

Exp	pH	Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	ES para Al ₂ O ₃	ES para Nb ₂ O ₅
1	7	5,5	0,1462	0,1021
2	7	8,5	0,2170	0,1352
3	9	5,5	0,0052	0,0811
4	9	8,5	0,0064	0,1156
5	6	7,0	0,0414	0,0718
6	8	7,0	0,0665	0,1259
7	10	7,0	0,0409	0,0570

Os dados obtidos foram usados nas matrizes Doehlert que correspondem à superfície de resposta que são mostradas nas Figuras 15 e 16.

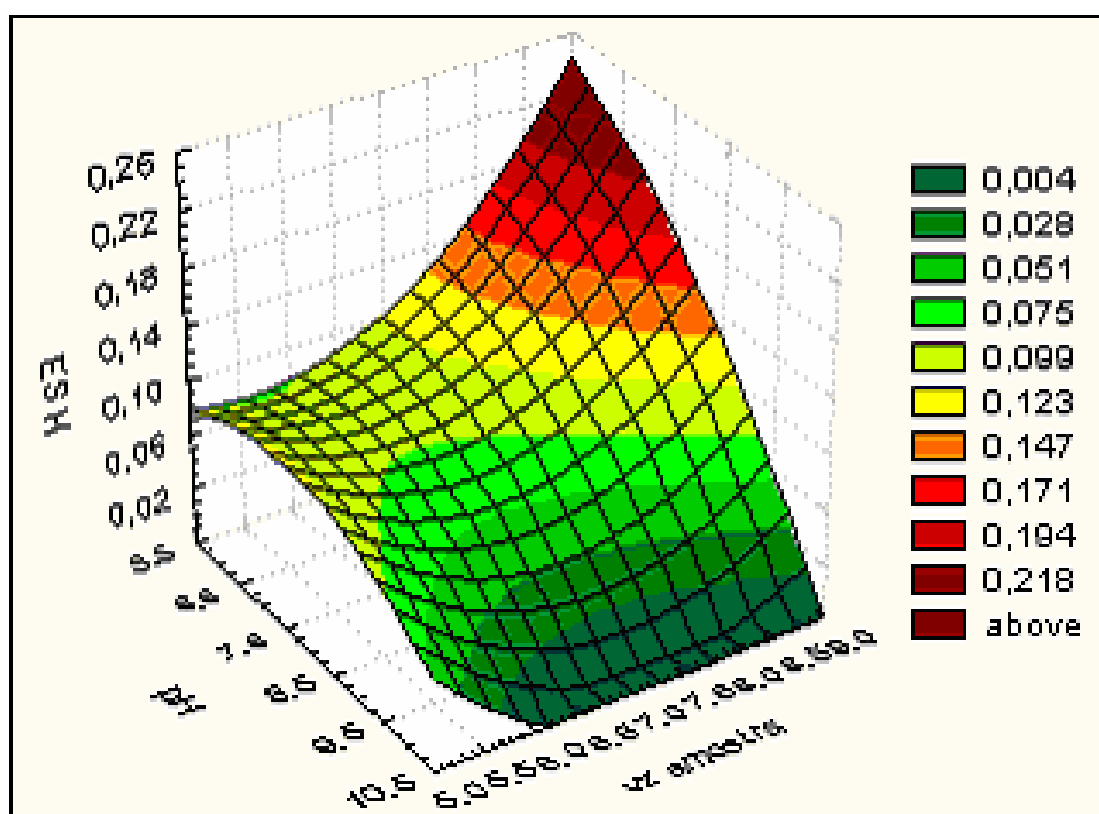


Figura 15. Superfície de resposta obtida a partir da Matriz Doehlert para otimização do pH e da vazão da amostra utilizando alumina.

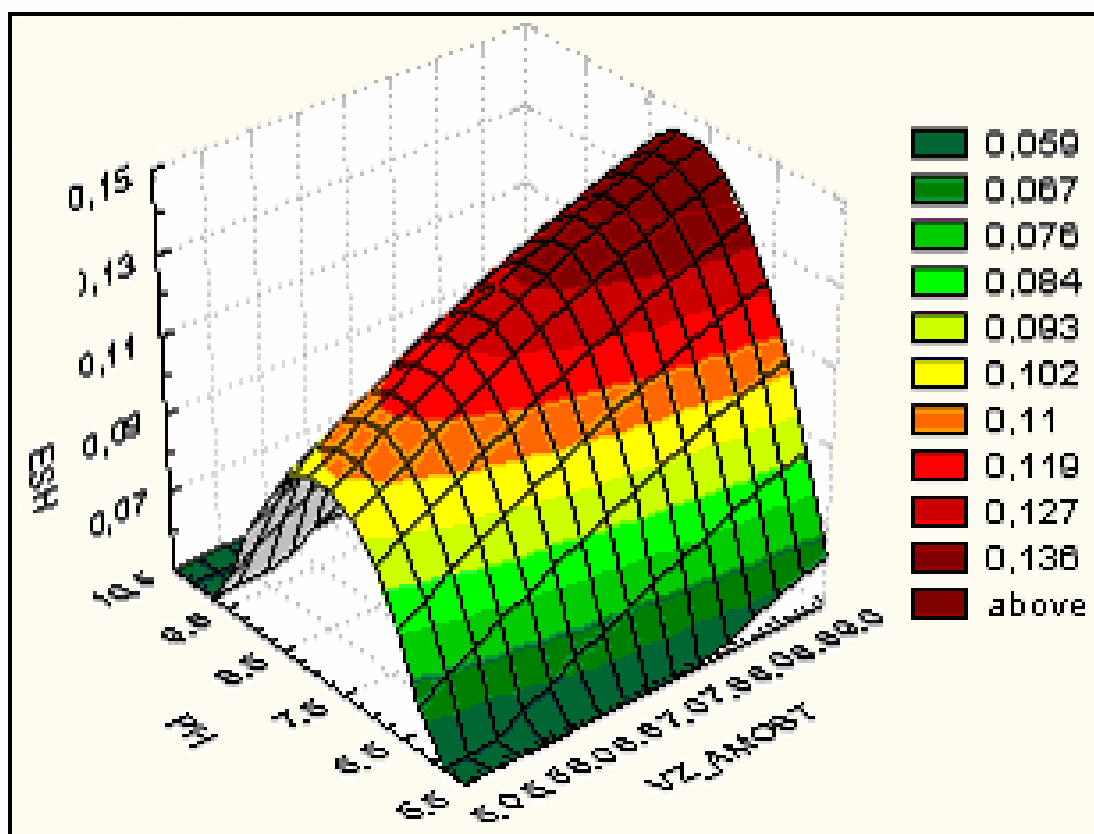


Figura 16. Superfície de resposta obtida a partir da Matriz Doehlert para otimização do pH e da vazão da amostra utilizando óxido de nióbio.

As equações (4 e 5) abaixo ilustram a relação entre pH, vazão da amostra e ES obtidas com a alumina e o óxido de nióbio, respectivamente,

$$Z = -0,107 + 0,153x - 0,104y - 0,006x^2 - 0,012xy + 0,015y^2 \quad (\text{equação 4})$$

$$Z = -0,921 + 0,239x + 0,022y - 0,015x^2 + 2,333 \cdot 10^{-4}xy - 9 \cdot 10^{-4}y^2 \quad (\text{equação 5})$$

onde **z** é igual ao sinal analítico, **x** é o pH e **y** é a vazão da amostra.

O critério Lagrange foi usado na equação de segunda ordem para determinação do ponto crítico:

$$\partial z / \partial x = 0,153 - 0,012x - 0,012y \quad (\text{equação 6})$$

$$\partial z / \partial y = -0,104 - 0,012x + 0,030y \quad (\text{equação 7})$$

$$\partial z / \partial x = 0,239 - 0,030x + 2,333.10^{-4}y \quad (\text{equação 8})$$

$$\partial z / \partial y = 0,022 + 2,333.10^{-4}x - 18.10^{-4}y \quad (\text{equação 9})$$

O máximo de cada função ocorre onde às derivadas da função, em relação as variáveis **x** e **y**, se igualam a zero simultaneamente^[67]. As resoluções destas equações resultaram no ponto crítico da superfície resposta e obtêm-se um número positivo: para o pH (6,6 para a alumina e 8,1 para o óxido de nióbio) e para a vazão da amostra (superior a 8,5 mL min⁻¹). Devido a limitações operacionais, utilizamos uma vazão de 8,5 mL min⁻¹ para pulsionar a amostra na etapa de pré-concentração. A taxa de nebulização utilizada foi de 5,0 mL min⁻¹.

No pH 6,6 a espécie de cádmio predominante é CdOH⁺ e no pH 8,1 é Cd(OH)₂, conforme ilustrado na Figura 6 (página 20 da introdução).

A Tabela 14 abaixo mostra os valores otimizados das variáveis utilizadas para a obtenção dos parâmetros analíticos de mérito.

Tabela 14. Valores otimizados para os sistemas de pré-concentração.

Variáveis	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
Vazão do eluente (mL min ⁻¹)	7,0	7,0
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	8,5	8,5
pH	6,6	8,1
[HNO ₃] (mol L ⁻¹)	0,25	0,25

4.3 Estudo da Saturação das minicolunas

Realizou-se um estudo da saturação dos sorventes com cádmio, utilizando as condições otimizadas das variáveis operacionais dos sistemas de pré-concentração. A pré-concentração foi realizada com 15 mL da solução de trabalho de Cd (II) em concentração de 25 mg L⁻¹. Na etapa de eluição, 20 mL de HNO₃ 0,25 mol L⁻¹ percolaram pela coluna. Uma alíquota de 2,5 mL foi diluída para 25 mL com água e aspirada diretamente para o interior do nebulizador. Curva de calibração sem pré-concentração foi obtida (Figura

17), com a qual foram calculadas as respectivas concentrações de cádmio nas alíquotas obtidas de cada sorvente.

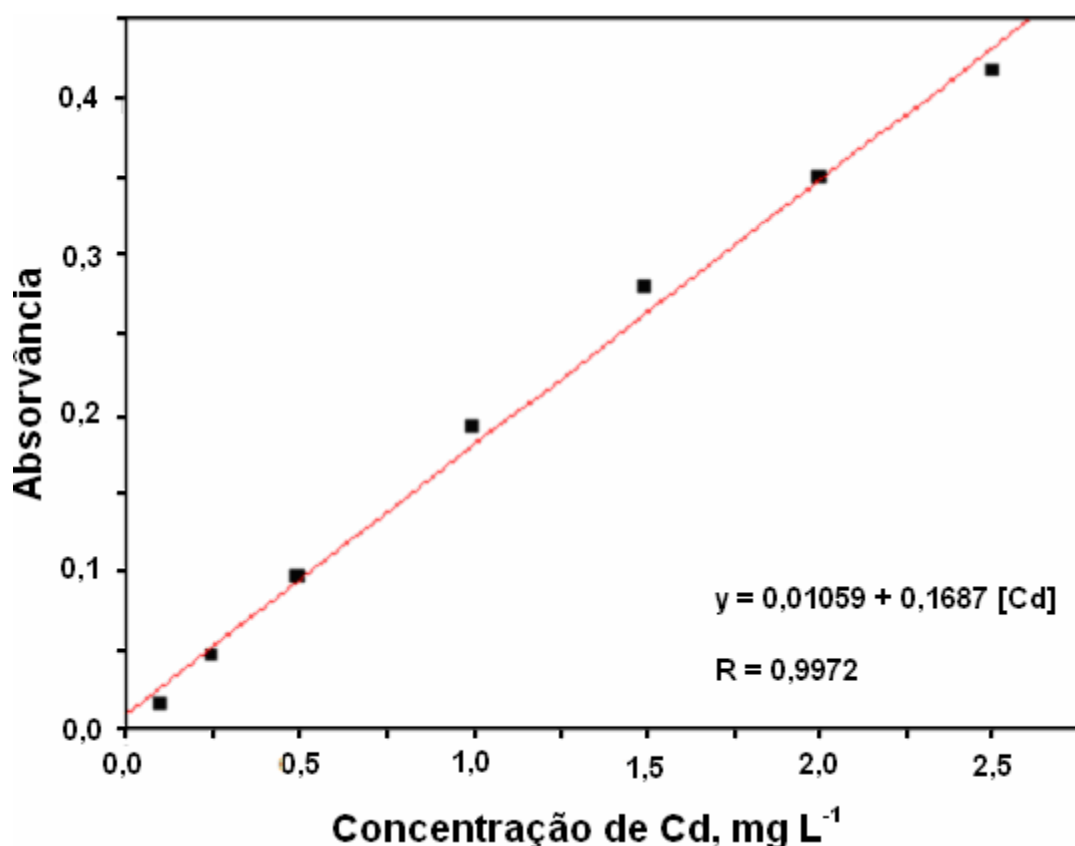


Figura 17. Curva da calibração para Cd sem pré-concentração.

De acordo com este estudo, a minicoluna de alumina satura com $888,55 \pm 124,01 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cd por material sorvente. Para a minicoluna de óxido de nióbio a saturação foi de $815,17 \pm 41,30 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cd por material sorvente.

4.4 Parâmetros Analíticos de Mérito

Na Tabela 14 apresenta os dados analíticos para a determinação de traços de Cd para as minicolunas contendo alumina e óxido de nióbio em um sistema FI acoplado diretamente ao F AAS. As curvas de calibração obtidas após a pré-concentração, para as minicolunas de alumina e óxido de nióbio, estão representadas pela Figura 18 A e B, respectivamente. A curva de calibração sem pré-concentração esta apresentada na Figura. 17. Estas

curvas foram construídas para se obter as sensibilidades, faixa linear de trabalho e fatores de enriquecimento.

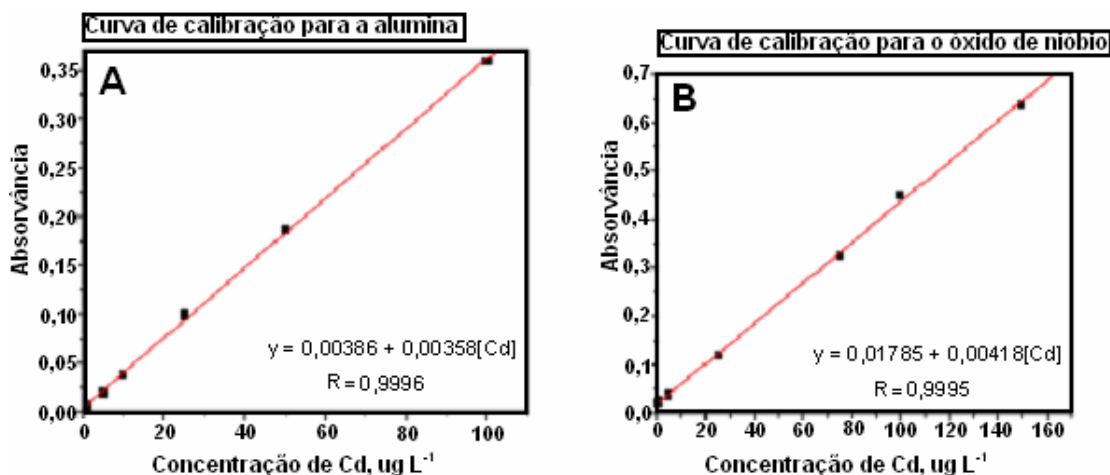


Figura 18. Curvas de calibração com pré-concentração para (A) alumina e (B) óxido de nióbio.

Através da razão das sensibilidades das curvas de calibração com e sem pré-concentração foram calculados os fatores de enriquecimento e os limites de detecção e de quantificação, conforme apresentado na Tabela 15.

O LD representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Pode ser calculada pelo método relação sinal-ruído, onde é feita a comparação entre a medição dos sinais em baixas concentrações, conhecidas do analito de interesse da matriz e um branco destas amostras (matriz isenta do analito de interesse). Assim, é estabelecida uma concentração mínima na qual o analito pode ser facilmente detectado. $LD = (3xs)/\alpha$, onde s é a estimativa do desvio padrão do branco e α é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

O LQ representa a menor concentração do analito em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental. Esse critério é uma boa regra a ser seguida, porém não se deve esquecer que a determinação do LQ representa um compromisso entre a concentração, a precisão e a exatidão exigidas. Isso significa que, quando decresce o nível de concentração do LQ, a medição torna-se menos precisa. $LQ = (10xs)/\alpha$.

Tabela 15. Características analíticas do Cd(II) pela sorção em Al_2O_3 e Nb_2O_5 .

Parâmetro	Al_2O_3	Nb_2O_5
Faixa linear de trabalho, $\mu\text{g L}^{-1}$	1-100	0,5-150
Eq.da reta com pré-concentração	$y = 0,00386 + 0,00358[\text{Cd}]$	$y = 0,01785 + 0,00418[\text{Cd}]$
Coeficiente de correlação (R)	0,9996	0,9995
Sensibilidade (α), $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	$3,58 \times 10^{-3}$	$4,18 \times 10^{-3}$
Faixa linear de trabalho, $\mu\text{g L}^{-1}$	100-2500	100-2500
Eq. da reta sem pré-concentração	$y = 0,01059 + 0,1687[\text{Cd}]$	$y = 0,01059 + 0,1687[\text{Cd}]$
Coeficiente de correlação (R)	0,9972	0,9972
Sensibilidade (α), $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	$1,69 \times 10^{-3}$	$1,69 \times 10^{-3}$
Fator de enriquecimento (FE)	21,91	21,55
RSD % (n=7): $1 \mu\text{g L}^{-1}$	2,65	13,33
$25 \mu\text{g L}^{-1}$	4,35	5,70
$100 \mu\text{g L}^{-1}$	5,87	8,10
Limite de detecção (LD), $\mu\text{g L}^{-1}$	0,0838	0,0718
Limite de quantificação (LQ), $\mu\text{g L}^{-1}$	0,2793	0,2392

Os dados a tabela acima são bons comparados aos da literatura (Tabela 6, página 21).

4.5 Interferentes

A sorção de Cd (II) em Al_2O_3 e Nb_2O_5 mostra um comportamento bem seletivo, onde a sorção máxima do analito ocorre em pH 6,6 e 8,1, respectivamente. Entretanto, a presença de outros íons que poderiam competir na sorção foi investigada, com a finalidade de identificar interferências potenciais. Esta competição dependerá da concentração do concomitante e do Cd (II), da sua afinidade relativa pela superfície do sorvente e do número de sítios ativos disponíveis. ^[10]

O efeito dos concomitantes na determinação de Cd (II) foi realizado adicionando-se o íon interferente, em diferentes concentrações, até concentração máxima de 100 mg L^{-1} (1000 vezes), na solução de trabalho $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd (II), previamente tamponada no pH otimizado anteriormente, obtendo um volume final de 15 mL e submetendo-as ao processo de pré-

concentração. As determinações foram realizadas em triplicata. Foi considerada como interferência à concentração do íon concomitante que alterou o sinal analítico em $\pm 10\%$ tomando como base o sinal de absorvância obtido somente para Cd (II).

Os resultados deste estudo estão resumidos na Tabela 16. A interferência causada por cátions foi mais significativa na sorção, pois ambos materiais sorventes são trocadores catiônicos. Para a minicoluna preenchida com alumina não foi possível avaliar o efeito do concomitante Al^{3+} , pois ocorreu solubilização da coluna, já que esta contém alumínio na sua composição.

Tabela 16. Estudo da interferência na sorção de Cd (II) em alumina e óxido de nióbio.

Íons, mg L^{-1}	Al_2O_3	Nb_2O_5
NO_3^-	Não interfere	Não interfere
CO_3^{2-}	Não interfere	Não interfere
SO_4^{2-}	Não interfere	Não interfere
PO_4^{3-}	Não interfere	Não interfere
Cl^-	Não interfere	Não interfere
Na^+	Não interfere	Não interfere
K^+	80	Não interfere
Ca^{2+}	80	Não interfere
Ba^{2+}	80	Não interfere
Ag^+	Não interfere	Não interfere
Cu^{2+}	0,5	1
Zn^{2+}	1	1
Pb^{2+}	3	3
Fe^{3+}	1	0,5
Al^{3+}	Não avaliado	1

Conforme os resultados contidos na Tabela 16, o sistema de pré-concentração proposto, para dois sorventes, apresentou boa seletividade para a faixa de concentração dos interferentes estudada, pois a concentração

que interferiu na pré-concentração dos analitos foi muito maior do que aquelas normalmente encontradas em amostras de água potável (apêndice A). O material sorvente Nb_2O_5 sofreu um pouco menos interferência do que Al_2O_3 .

4.6 Análises de amostras

Foi realizada a aplicação do procedimento de pré-concentração proposto para a determinação de cádmio em água potável, coletada em diversos pontos distintos do município de Florianópolis, SC, Brasil. As amostras foram tamponadas no pH otimizado (6,6 para alumina e 8,1 para óxido de nióbio) e avolumados para 15 mL. No procedimento de pré-concentração foram utilizados os parâmetros otimizados do sistema em fluxo, e a faixa da curva de calibração empregada foi de 1-100 $\mu\text{g L}^{-1}$, para ambas as minicolunas. As análises foram realizadas em triplicata. Os pontos de amostragem foram: Aeroporto, Centro, Coqueiros, Córrego Grande, Estreito, Jurerê Tradicional, Saco Grande, Trindade e UFSC.

Para todas as amostras, com exceção de uma amostra UFSC para a minicoluna de alumina ($0,70 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$), as concentrações estão abaixo do limite de detecção da metodologia proposta.

Foi realizado o teste de recuperação pela técnica de enriquecimento para amostra coletada na Trindade, cujo resultado será apresentado abaixo.

4.7 Exatidão metodologia desenvolvida

Para a determinação da exatidão da metodologia foram realizados testes de recuperação na amostra real coletada na Trindade e nas amostras controle de qualidade (A1071 - Amostra Certificada Drinking Water e A1031 - Solução Padrão de Controle de Qualidade (ambas da Alpha Resources, Stevensville, MI, USA). As amostras de controle foram diluídas para uma concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os valores médios e o desvio padrão de três medidas estão apresentados na Tabela 17).

Tabela 17. Teste de recuperação do Cd (II).

Amostra	Quantidade adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Quantidade encontrada ^A ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD ^A , %	Rec ^A (%)	Quantidade encontrada ^B ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD ^B , %	Rec ^B (%)
Trindade	5	5,54	0,35	111,2	6,63	0,00	132,6
	50	50,73	0,85	101,5	64,35	0,00	128,7
A 1071	50	17,09	0,97	34,2	44,7	0,01	89,4
A 1031	50	5,85	0,09	11,7	57,0	0,01	113,9

^A para alumina; ^B óxido de nióbio; RSD = desvio padrão; n = 3; Rec = recuperação

Através dos resultados, pode-se observar que a metodologia apresenta uma boa precisão e exatidão para a amostra real e amostras controle de qualidade para as duas minicolunas, com exceção da baixa exatidão apresentada para as amostras certificadas quando quantificada pela minicoluna preenchida com alumina. Isto provavelmente se deve ao fato das amostras controle de qualidade (A1071 e A1031) apresentarem, além de cádmio, alumínio em altas concentrações, na ordem de 100 mg L^{-1} , fato que causou a solubilização da minicoluna.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

A aplicação de dois novos materiais sorventes apresentados este trabalho para a quantificação de traços de metais em matrizes aquosas por F AAS demonstraram ser viáveis.

A FIA apresentou ser uma técnica simples e com alta velocidade analítica.

As minicolunas não apresentaram problemas associados ao intumescimento dos sorventes e, portanto, à pressão no interior das mesmas, sendo estável em todos os experimentos. Entretanto, existe a ressalva da necessidade de tratamento prévio para amostra com alto teor de alumínio no caso de pré-concentração com a minicoluna de alumina.

O planejamento fatorial e superfície de resposta, realizados através da técnica multivariada, mostraram-se eficazes e rápidos para otimizar as variáveis químicas e de fluxo.

Sugere-se a realização de novos estudos para avaliar a viabilidade de outros materiais sorventes, assim como a quantificação de traços de outros metais e outras amostra, como a água do mar.

Referências

- [1] Pourreza, N.; Mousavi, H.Z. **Determination of cadmium by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on naphthalene–methyltrioctylammonium chloride adsorbent as tetraiodocadmate (II) ions.** *Analytica Chimica Acta*, v. 503, p. 279-282, 2004.
- [2] Cerutti, S.; Ferreira, S.L.C.; Gásquez, J.A.; Olsina, R.A.; Martinez, L.D. **Optimization of the preconcentration system of cadmium with 1(2-thiazolylazo)-*p*-cresol spectrometric detection.** *Journal of Hazardous Materials*, v. B112, p. 279-283, 2004.
- [3] Narin, I.; Soylak, M. **Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration–flame atomic absorption spectrometry combination.** *Analytica Chimica Acta*, v. 493, p. 205-212, 2003.
- [4] Tarley, C.R.T.; Ferreira, S. L.C.; Arruda, M. Z. **Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS.** *Microchemical Journal*, v. 77, p. 163-175, 2004.
- [5] Wang, Z.H.; Zhang, Z.P.; Wang, Z.P.; Li, L.W.; Yan, X.P. **Acrylic acid grafted polytetrafluoroethylene fiber as new packing for flow injection on-line microcolumn preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry for determination of lead and cadmium in environmental and biological samples.** *Analytica Chimica Acta*, v. 514, p. 151-157, 2004.

- [6] Tokalioglu, S.; Kartal, S.; Elçi, L. **Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure.** *Analytica Chimica Acta*, v 413, p 33-40, 2000.
- [7] Hoenig, M. **Preparation steps in environmental trace element analysis facts and traps.** *Talanta*, v. 54, p. 1021-1038, 2001.
- [8] Santos, W.L.; Santos, C.M.M.; Costa, J.L.O.; Andrade, H.M.C.; Ferreira, S.L.C. **Multivariate optimization and validation studies in on-line pre-concentration system for lead determination in drinking water and saline waste from oil refinery.** *Microchemical Journal*, v. 77, p. 123-129, 2004.
- [9] Anthemidis, A.N.; Zachariadis, G.A.; Farastelis, C.G.; Stratis, J.A. **On-line liquid-liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic absorption spectrometric determination of ultra-trace cadmium in natural waters.** *Talanta*, v. 62, p. 437-443, 2004.
- [10] Maltez, H.F. **Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria e absorção atômica em chama.** Dissertação de Mestrado, UFSC, 2003.
- [11] Lajunen, L.H.J. **Spectrochemical Analysis by atomic Absorption and Emission**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
- [12] Silva, E.L. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de metais traço em água e em álcool combustível por FI-FAAS, com SPE usando sílica modificada com óxido de nióbio ou 3(1-imidazolil)propil.** Tese Doutorado, UFSC, 2004.

- [13] Melo, M.H.A.; Ferreira, S.L.C.; Santelli, R.E. **Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM.** Microchemical Journal, v 65, p 59-65, 2000.
- [14] Pereira, M.G.; Arruda, M.A.Z. **Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques.** Microchimica Acta, v. 141, p. 115-131, 2003.
- [15]. Welz, B.; Sperling, M. **Atomic Absorption Spectrometry.** 3rd ed., Wiley - VCH, Alemanha, 1999.
- [16] Carasek, E. **A low-cost flame atomic absorption spectrometry method for determination of trace metals in aqueous samples.** Talanta, v. 51, p. 173-178, 2000.
- [17] Maranhão, T.A. **Extração no ponto nuvem para determinação de cádmio e chumbo em amostras biológicas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.** Relatório Final de Estágio, UFSC, 2004.
- [18] Liu, Y.; Chand, X.; Wang, S.; Guo, Y.; Din, B.; Meng, S.; **Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns.** Analytica Chimica Acta, v. 519, p. 173-179, 2004.
- [19] Ganjali, M.R.; Pourjavid, M.R.; Babaei, L.H. **Ultra-trace monitoring of copper in environmental and biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after separation and preconcentration by using octadecyl silica membrana disk modificada by a new Schiff's base.** Química Nova, v. 27, n. 2, p. 213-217, 2004.

- [20] Ferreira, A.C.; Costa, A.C.S.; Korn, M.G.A. **Preliminary evaluation of the cadmium concentration in seawater of the Salvador City, Brazil.** Microchemical Journal, v. 78, p. 77-83, 2004.
- [21] Lemos, V.A.; Santelli, R.E.; Carvalho, M.S.; Ferreira, S.J.C. **Application of polyurethane foam loaded with BTAC in an on-line preconcentration system: cadmium determination by FAAS.** Spectrochimica Acta, v. B55, p. 1497-1502, 1998.
- [22] Maltez, H.F.; Melo, L.F.C.; Queiroz, S.C.N., Jardim, I.C.S.F.; Carasek, E.; Curtuis, A.J. **A comparative study between homemade C₁₈ and commercial C₁₈ sorbents for preconcentration of lead by minicolumn solid phase extraction .** Mikrochimica Acta, v. 144, n. 1, p. 17-2, 2003.
- [23] Fang, Z.; **Flow injection separation and preconcentration**, ed.VHC, cap.1-4, 1993.
- [24] Guerreiro, M.C.; Anatácio, A.S. **Métodos de estudos da adsorção de triadmenól com micro-colunas de solo e centrifugação.** Química Nova, v. 27, n. 3, p. 499-502, 2004.
- [25] Abollino, O.; Aceto, M.; Sarzanini, C.; Mentasti, E. - **The retention of metal species by different solid sorbents Mechanisms for heavy metal speciation by sequential three column uptake.** Analytica Chimical Acta, v. 411, p. 223-237, 2000.
- [26] Hosten, E.; Welz, B. **Evaluation of an immobilised macrocyclic material for on-line column preconcentration and separation of cadmium, copper and lead for electrothermal atomic absorption spectrometry.** Analytica Chimical Acta, v. 392, p. 55-65, 1999.

- [27] Silva, E.L.; Martins, A.O.; Valentini, A.; Fávere, V.T.; Carasek, E. **Application of silica gel organofunctionalized with 3(1-imidazolyl)propyl in an on-line preconcentration system for the determination of copper by FAAS.** Talanta, v. 64, p. 181-189, 2004.
- [28] Maltez, H.F.; Carasek, E. **Chromium speciation and preconcentration using zirconium(IV) and zirconium(IV) phosphate chemically immobilized onto silica gel surface using a flow system and FAAS.** Talanta, v. 5, p. 1-6, 2004.
- [29] Pereira, A.C.; Kubota, L.T. **Otimização da preparação de eletrodo de pasta de carbono contendo riboflavina imobilizada em suporte inorgânico.** Química Nova, v. 27, n. 5, p. 725-729, 2004.
- [30] Peña, Y.P.; López, W.; Burguera, J.L.; Burguera, M.; Gallignani, M.; Brunetto, R.; Carrero, P.; Rondon, C.; Imbert, F. **Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration of copper traces and its determination using flame atomic absorption spectrometry.** Analytica Chimica Acta, v. 403, p. 249-258, 2000.
- [31] Ferreira, S.L.C.; Lemos, V.A.; Santelli, R.E.; Ganzarolli, E.; Curtius, A.J. **An automated on-line flow system for the pre-concentration and determination of lead by flame atomic absorption spectrometry.** Microchemical Journal, v. 68, p. 41-46, 2001.
- [32] Malla, M.E.; Alvarez, M.B.; Batistoni, D.A. **Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger.** Talanta, v 57, p. 277-287, 2000
- [33] Ferreira, S.L.C.; Andrade, H.M.C.; Santos, H.C. **Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of the adsorption of the molybdenum(VI)–calmagite complex onto**

- active carbon.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 270, p. 276-280, 2004.
- [34] Ferreira, S.L.C.; Santos, H.C.; Campus, R.C. **The determination of molybdenum in water and biological samples by graphite furnace atomic spectrometry after polyurethane foam column separation and preconcentration.** Talanta, v. 61, p. 789-795, 2003.
- [35] Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S. **Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo.** Química Nova, v. 27, n. 5, p. 754-762, 2004.
- [36] Quináia, S.P.; Silva, J.B.B.; Rollemberg, M.C.E.; Curtius, A.J. **Preconcentration of lead complexed with O,O-diethyl-dithiophosphate by column solid-phase extraction using different sorbents in a flow injection system coupled to a flame atomic absorption spectrometer.** Talanta, v. 54, p. 687-696, 2001.
- [37] Quináia, S.P.; Silva, J.B.B.; Rollemberg, M.C.E.; Curtius, A.J. **Preconcentration of lead complexed with O,O-diethyl-dithiophosphate by column solid-phase extraction using different sorbents in a flow injection system coupled to a flame atomic absorption spectrometer.** Talanta, v. 54, p. 687-696, 2001.
- [38] Cerezo, D.M.A.; Estellés, M.L.; Aucejo, A.R.M. **Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry.** Talanta, v. 51, p. 531-536, 2000.
- [39] Martins, A.O.; Silva, E.L.; Carasek, E.; Gonçalves, N.S.; Laranjeira, M.C.M.; Fávere, V.T. **Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application**

- for metal ions on line preconcentration system.** *Analytica Chimica Acta*, v. 521, p. 157-162, 2004.
- [40] Silva, E.L.; Ganzarolli, E.M.; Carasek, E. **Use of Nb₂O₅-SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS.** *Talanta*, v. 62, p. 727-733, 2004.
- [41] Ferreira, S.L.C.; Ferreira, J.R.; Dantas, A.F.; Lemos, V.A.; Araújo, N.M.L, Costa, A.C.S. **Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-2 loaded with calmagite.** *Talanta*, v 50, p. 1253-1259, 2000.
- [42] Saraçoglu, S.; Elçi, L.; **Column solid-phase extraction chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by atomic absorption spectrometry.** *Anal. Chim. Acta*, 452, p. 77-83, 2002.
- [43] Moure, G.T.; Jr Morgado, E.; Figueiredo, C.M. **Controle de porosidade em aluminas para fins catalíticos - uma revisão.** *Boletim Técnico da Petrobrás*, v.42, p.36-44, 1999.
- [44] Akiyoshi, M.M.; Silva, M.G.; Silva, M.P.; Pandolfelli, V.C. **A influência simultânea do teor de alumina, da porosidade total e da temperatura na condutividade térmica de refratários sílico-aluminosos e aluminosos.** *Cerâmica*, v.47, n. 303, 2001.
- [45] Almeida, F.A.; Melo, F.C.L.; Thim, G.P. **Obtenção de cerâmica porosa a partir da técnica de conformação direta com amido comercial.** *Coletânea de Resumos de Publicações Técnico-Científicas do Centro Técnico Aeroespacial – CTA*, 2003.

- [46] Oliveira, A.F.; Silveira, C.B.; Campus, S.D.; Campus, E.A.; Carasek, E. **Niobium(V) oxide coated on thin glass–ceramic rod as a solid phase microextraction fiber**. *Talanta*, v. 5, p. 1-6, 2004.
- [47] Ganzarolli, E.M. **Titulador potenciométrico automatizado baseado em sistema de fluxo monossegmentado**. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1997.
- [48] Silva, J.B.B. **Comportamento da atomização eletrotérmica de ouro, prata, bismuto, cádmio, chumbo e estanho em soluções aquosas e em etanol, a partir de diferentes superfícies**. [58] Ganzarolli, E.M. **Titulador potenciométrico automatizado baseado em sistema de fluxo monossegmentado**. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 528-353, 2004.
- [49] De Peña, Y.P.; Lopez, W.; Burguera, M.; Burguera, J.L.; Carrasquero, L.; Carrillo, M. **Flow injection system for cadmium preconcentration on poly(octadecyl diitaconate) (PDI-18) and atomic absorption spectrometry detection**. *Analytica Chimica Acta*, v. 438, p. 259-266, 2001.
- [50] Jesus, H.C.; Costa, E.A.; Mendonça, A.S.F.; Zandonade, E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuário da Ilha de Vitória-ES**. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.
- [51] Marder, L.; Bernardes, A.M.; Ferreira, J.Z. **Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system**. *Separation and Purification Technology*, v. 37, p. 247-255, 2004.
- [52] Nagata, N.; Kubota, L.T.; Bueno, M.I.M.S.; Zamora, P.G.P. **Adsorption Parameters of Cd(II), Pb(II), and Hg(II) on Zirconium(IV)**

- Phosphate Chemically Grafted onto Silica Gel Surface.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 200, p. 121-125, 1998.
- [53] Jin Y.H., Clark A.B., Robbert J.C. S., Al-Refai H., Taylor J.A., Kunkel T.A., Resnick M.A., Gordenin D.A., **Cadmium is a mutagen that acts by inhibiting mismatch repair**, Nature Genetics, 34, p. 326 - 329 , (2003)
- [54] Shaw, M.J.; Haddad, P.R. **The determination of trace metal pollutants in environmental matrices using ion chromatography.** Environment International, v. 30, p. 403-431, 2000.
- [55] Jimenez, R.S.; Bosco, S.M.D.; Carvalho, W.A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na dissorção em sistemas monoelementares.** Química Nova, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
- [56] Santos, E.J.; Herrmann, A.B.; Ribeiro, A.S.; Curtius, A.J. **Determination of Cd in biological samples by flame AAS following on-line preconcentration by complexation with O,O-diethyldithiophosphate and solid phase extraction with Amberlite XAD-4.** Talanta, v. 5, p. 593-597, 2005.
- [57] Xu, Z.R.; Pan, H.Y.; Xu, S.K.; Fang, Z.L. **A sequential injection on-line column preconcentration system for determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry.** Espectrochimica Acta Part B, v. 55, p. 213-219, 2000.
- [58] Ma, R.; Adams, F. **Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of cadmium, copper and lead by flame atomic absorption**

- spectrometry.** *Spectrochimica Acta Part B*, v. 51, p. 1917-1923, 1996.
- [59] Correia, P.R.M.; Oliveira, E.; Oliveira, P.V. **Simultaneous determination of Cd and Pb in foodstuffs by electrothermal atomic absorption spectrometry.** *Analytica Chimica Acta*, v. 405, p. 205-211, 2000.
- [60] Santos, W.N.L.; Santos, C.M.C.; Ferreira, S.L.C. **Application of three-variables Doehlert matrix for optimisation of an on-line pre-concentration system for zinc determination in natural water samples by flame atomic absorption spectrometry.** *Microchemical Journal*, v. 75, p. 211-221, 2003.
- [61] Ferreira, S.L.C.; Queiroz, A.S.; Fernandes, M.S.; Santos, H.C. **Application of factorial designs and Doehlert matrix in optimization of experimental variables associated with the preconcentration and determination of vanadium and copper in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** *Spectrochimica Acta Part B*, v. 57, p. 1939-1950, 2002.
- [62] Ferreira, S.L.C.; Bezerra, M.A.; Santos, W.N.L.; Neto, B.B. **Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry.** *Talanta*, v. 61, p. 295-303, 2003.
- [63] Bezerra, M.A.; Conceição, A.L.B.; Ferreira, S.L.C. **Doehlert matrix for optimisation of procedure for determination of nickel in saline oil-refinery effluents by use of flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud-point extraction.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 378, p. 798-803, 2004.

- [64] Ferreira, S.L.C.; Santos, H.C.; Fernandes, M.S.; Carvalho, M.S. **Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 17, p. 115-120, 2002.
- [65] Amaro, J. A.A.; Ferreira, S.L.C. **Application of factorial designs and Doehlert matrix in the optimisation of instrumental parameters for direct determination of silicon in naphtha using graphite furnace atomic absorption spectrometry.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 19, p. 1-5, 2004.
- [66] Ferreira, S.L.C.; Santos, W.N.L.; Bezerra, M.A.; Lemos, V.A.; Bosques-Sendra, J.M. **Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame absorption spectrometry.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 375, p. 443-449, 2003.
- [67] Reis, M.M.; **Desenvolvimento e aplicação de métodos quimiométricos de ordem superior.** Tese Doutorado, UNICAMP, 2002.

Apêndice A Legislação Ambiental Básica

DECRETO Nº 14.250, DE 5 DE JUNHO DE 1981.

Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à Proteção e a Melhoria da Qualidade Ambiental.

O GOVERNADOR DO ESTADO DE SANTA CATARINA, no uso da competência privativa que lhe confere o artigo 93, itens I e II, da Constituição do Estado, e tendo em vista o disposto no artigo 19, da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980.

DECRETA:

CAPÍTULO I

Das Conceituações e das Disposições Preliminares

Seção I

Do Meio Ambiente

Art. 1º - Meio ambiente é a interação dos fatores físicos, químicos e biológicos que condicionam a existência de seres vivos e de recursos naturais e culturais.

Art. 2º - As diretrizes para proteção e melhoria da qualidade ambiental, além das disposições estabelecidas em lei e neste Regulamento, serão formuladas em normas e planos administrativos, destinados a orientar a ação dos Governos do Estado e dos Municípios.

Seção II

Da Degradação da Qualidade Ambiental

Art. 3º - Degradação da qualidade ambiental é a alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de energia ou substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, ou a combinação de elementos produzidos por atividades humanas ou delas decorrentes, em níveis capazes de direta ou indiretamente:

I - prejudicar a saúde, a segurança e o bem-estar da população;

II - criar condições adversas às atividades sociais e econômicas; e

III - ocasionar danos relevantes à flora, à fauna e a outros recursos naturais.

Seção III

Dos Recursos Naturais

Art. 4º - Recursos naturais são:

I - a atmosfera;

II - as águas interiores superficiais e subterrâneas;

III - os estuários e as lagoas;

IV - o mar territorial;

V - o solo;

VI - a fauna; e

VII - a flora.

CAPÍTULO II

Da Proteção das Águas, do Solo, da Atmosfera e do Controle Sonoro

Seção I

Da Proteção das Águas

Subseção

Apêndice A: Legislação Ambiental Básica 57

Da Classificação e Utilização dos Corpos de Água

Art. 5º - As águas interiores situadas no território do Estado, para os efeitos deste Regulamento, são classificados segundo usos preponderantes:

I - CLASSE 1 - águas destinadas ao abastecimento doméstico sem tratamento prévio ou com simples desinfecção;

II - CLASSE 2 - águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas e à recreação de contato primário (natação, esqui-aquático e mergulho);

III - CLASSE 3 - águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à preservação de peixes em geral e de outros elementos da fauna e da flora e à dessedentação de animais; e

IV - CLASSE 4 - águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento avançado, ou à navegação, à harmonia paisagística e ao abastecimento industrial, à irrigação e a usos menos exigentes.

Parágrafo 1º - Não há impedimentos no aproveitamento de águas de melhor qualidade em usos menos exigentes, desde que tais usos não prejudiquem a qualidade estabelecida para essas águas.

Parágrafo 2º - A classificação de que trata esse artigo poderá abranger parte ou totalidade da coleção de água, devendo a portaria que efetuar o enquadramento definir os pontos limites.

Art. 6º - O enquadramento de um corpo de água em qualquer classe não levará em conta a existência eventual de parâmetros fora dos limites previstos para a classe referida.

Art. 7º - Não serão objeto de enquadramento nas classes deste Regulamento os corpos de água projetados para transporte e tratamento de águas residuárias.

Parágrafo Único - Os projetos de que trata este artigo deverão ser submetidos à aprovação, para definição técnica.

Subseção II

Das Proibições e Exigências

Art. 8º - É proibido lançamento, direto ou indireto em corpos de água, de qualquer resíduo sólido, assim como o vinhoto proveniente de usina de açúcar e destilaria de álcool.

Art. 9º - As construções de unidades industriais, de estruturas ou de depósitos de armazenagem de substâncias capazes de causar riscos aos recursos hídricos, deverão ser dotados de dispositivos dentro das normas de segurança e prevenção de acidentes, e localizadas a uma distância mínima de 200 (duzentos) metros dos corpos d'água.

I Parágrafo 1º - Verificada a impossibilidade técnica de ser mantida a distância de que trata este artigo ou de serem construídos dispositivos de prevenção de acidentes, a execução do projeto poderá ser autorizada desde que oferecidas outras medidas de segurança.

I Parágrafo 2º - As obras da construção e manutenção de canais, barragens, açudes, estradas e outras, deverão adotar dispositivos conservacionistas adequados, a fim de impedir a erosão e suas conseqüências.

I Parágrafo 3º - Nas obras rodoviárias, os respectivos projetos de engenharia deverão prever e incluir as medidas necessárias para atender o disposto nos parágrafos deste artigo.

F O artigo 9, parágrafos 1º, 2º e 3º com a nova redação dada pelo Decreto nº 3.610/89.

Art. 10 - Toda empresa deverá tratar seu esgoto sanitário quando não existir sistema público de coletas, transporte, tratamento e disposição final de esgoto.

Subseção III

Dos Padrões de Qualidade da Água

Art. 11 - Nas águas de classe 1, não serão tolerados lançamentos de efluentes, mesmo tratados.

Art. 12 - Para as águas de classe 2, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

Apêndice A: Legislação Ambiental Básica 58

I - materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

II - óleos e graxas: virtualmente ausentes;

III - substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;

IV - não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

V - Número Mais Provável (NMP) de coliformes totais até 5.000 (cinco mil), sendo 1.000 (hum mil) o limite para os de origem fecal em 100 ml (cem mililitros), para 80% (oitenta por cento) ou mais de, pelo menos, 5 (cinco) amostras colhidas, num período de até 5 (cinco) semanas consecutivas;

VI - DBO/5 dias, 20°C até 5 mg/l;

VII - OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/l; e

VIII - substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):

- a) - Amônia: 0,5 mg/l;
- b) - Arsênico total: 0,1 mg/l;
- c) - Bário: 1,0 mg/l;
- d) - Cádmio total: 0,01 mg/l;
- e) - Cromo: 0,05 mg/l;
- f) - Cianeto: 0,2 mg/l;
- g) - Cobre: 1,0 mg/l;
- h) - Chumbo: 0,1 mg/l;
- i) - Estanho: 2,0 mg/l;
- j) - Fenóis: 0,001 mg/l;
- k) - Flúor: 1,4 mg/l;
- l) - Mercúrio: 0,002 mg/l;
- m) - Nitrato: 10,0 mg/l de N;
- n) - Nitrito: 1,0 mg/l de N;
- o) - Selênio: 0,01 mg/l;
- p) - Zinco: 5,0 mg/l;
- q) - Agentes Tensoativos: 0,5 mg/l;
- r) - Biocidas orgânicos sintéticos clorados:
 01. Aldrin - 0,001 mg/l;
 02. Clordano - 0,003 mg/l;
 03. DDT - 0,05 mg/l;
 04. Dieldrin - 0,001 mg/l;
 05. Endrin - 0,0002 mg/l;
 06. Heptacloro - 0,0001 mg/l;
 07. Lindano - 0,004 mg/l;
 08. Metoxicloro - 0,1 mg/l;
 09. Toxafeno - 0,005 mg/l;
 10. Compostos orgâno fosforados e carbamatos - 0,1 mg/l;
 11. Herbicidas Cloro Fenoxis:
 - 2,4 - D - 0,02 mg/l (ácido diclorofenoxiacético);
 - 2,4,5 - TP - 0,03 mg/l (ácido triclorofenoxipropriônico);
 - 2,4,5 - T - 0,002 mg/l (ácido triclorofenoxiacético).

Art. 13 - Para as águas da Classe 3, são estabelecidos os mesmos limites ou condições da Classe 2, à exceção dos seguintes:

I - Número Mais Provável (NMP) de coliformes totais até 20.000 (vinte mil), sendo 4.000 (quatro mil) o limite para os de origem fecal, em 100 ml (cem milímetros), para 80% (oitenta por cento) ou mais de, pelo menos, 5 (cinco) amostras colhidas num período de até 5 (cinco) semanas consecutivas;

II - DBO/5 dias, 20°C até 10 mg/l;

III. - OD, em qualquer amostra não inferior a 4 mg/l.

Art. 14 - Para as águas de Classe 4, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

Apêndice A: Legislação Ambiental Básica 59

I - materiais flutuantes, inclusive espuma não naturais: virtualmente ausentes;

II - odor e aspectos: não objetáveis;

III - fenóis até 1 mg/l;

IV - OD superior a 0,5 mg/l em qualquer amostra.

Art. 15 - No caso das águas da Classe 4 possuírem índices de coliformes superiores aos valores máximos estabelecidos para a Classe 3, elas poderão ser utilizadas, para abastecimento público, somente se métodos especiais de tratamento forem utilizados, a fim de garantir a sua potabilização.

Art. 16 - No caso das águas de Classe 4 serem utilizadas para abastecimento público, aplicam-se os mesmos limites de concentração, para substâncias potencialmente prejudiciais, estabelecidos para as Classes 2 e 3.

Art. 17 - Os limites de DBO, estabelecidos para as Classes 2 e 3, poderão ser elevados, caso o estudo da capacidade de autodepuração do corpo receptor demonstrar que os teores mínimos de CD, previstos, não serão desobedecidos em nenhum ponto do mesmo, nas condições críticas de vazão.

Art. 18 - Para efeitos deste Regulamento, consideram-se “virtualmente ausentes” teores desprezíveis de poluentes, cabendo, quando necessário, quantificá-los para cada caso.

Subseção IV

Dos Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos

I Art. 19 - Os efluentes somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água interiores, lagunas, estuários e a beira-mar desde que obedeçam as seguintes condições:

F O artigo 19 com a nova redação dada pelo Decreto nº 19.380/83.

I - PH entre 6,0 a 9,0;

II - temperatura inferior a 40°C;

III - materiais sedimentáveis até 1,0 ml/l em testes de 1 hora em “Cone Imhoff”;

IV - ausência de materiais sedimentáveis em testes de 1 hora em “Cone Imhoff” para lançamentos em lagos e lagoas cuja velocidade de circulação seja praticamente nula;

V - os lançamentos subaquáticos em mar aberto, onde se possa assegurar o transporte e dispersão dos sólidos, o limite para materiais sedimentáveis será fixado em cada caso, após estudo de impacto ambiental realizado pelo interessado;

VI - ausência de materiais flutuantes visíveis;

VII - concentrações máximas dos seguintes parâmetros, além de outros a serem estabelecidos:

a) - Óleos minerais 20,0 mg/l

b) - Óleos vegetais e gorduras animais 30,0 mg/l

c) - Cromo hexavalente 0,1 mg/l

d) - Cromo total 5,0 mg/l

e) - Cobre total 0,5 mg/l

f) - Cádmio total 0,1 mg/l

g) - Mercúrio total 0,005 mg/l

h) - Níquel total 1,0 mg/l

i) - Chumbo total 0,5 mg/l

j) - Zinco total 1,0 mg/l

- k) - Arsênio Total 0,1 mg/l
- l) - Prata total 0,02 mg/l
- m) - Bário total 5,0 mg/l
- n) - Selênio total 0,02 mg/l
- o) - Boro total 5,0 mg/l
- p) - Estanho 4,0 mg/l
- q) - Ferro +2 solúvel 15,0 mg/l
- r) - Manganês +2 solúvel 1,0 mg/l
- s) - Cianetos 0,2 mg/l
- t) - Fenóis 0,2mg/l

Apêndice A: Legislação Ambiental Básica 60

- u) - Sulfetos 1,0 mg/l
- v) - Fluoretos 10,0 mg/l
- w) - Substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno 2,0 mg/l
- x) - Compostos organofosforados e carbamatos 0,1 mg/l
- y) - Sulfeto de carbono, tricloro etileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, dicloro etileno 1,0 mg/l
- z) - Outros compostos organoclorados 0,05 mg/l

VIII - nos lançamentos em trechos de corpos de água contribuintes de lagoas, lagunas e estuários, além dos itens anteriores, serão observados os limites máximos para as seguintes substâncias:

- a) - Fósforo total 1,0 mg/l
- b) - Nitrogênio total 10,0 mg/l
- c) - Ferro total 15,0 mg/l

IX - tratamento especial, se provierem de hospitais e outros estabelecimentos nos quais haja despejo infectados com microorganismos patogênicos, e forem lançados em águas destinadas à recreação primária e à irrigação, qualquer que seja o índice coliforme inicial;

X - a fim de assegurar os padrões de qualidade previstos para o corpo de água, todas as avaliações deverão ser feitas para as condições mais desfavoráveis;

XI - no caso de lançamento em cursos de água, os cálculos de diluição deverão ser feitos para o caso de vazão máxima dos efluentes e vazão mínima dos cursos de água;

XII - no cálculo das concentrações máxima permissíveis não serão consideradas vazões de efluentes líquidos obtidas através de diluição dos efluentes;

XIII - regime de lançamento contínuo de 24 h/dia com variação máxima de vazão de 50% de vazão horária média;

XIV - DBO 5 dias, 20° (vinte Graus Celsius) no máximo de 60 mg/l (sessenta miligramas por litro). Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de água residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20°C do despejo em no mínimo 80% (oitenta por cento); e

XV - os efluentes líquidos, além de obedecerem aos padrões gerais anteriores, não deverão conferir ao corpo receptor características em desacordo com os critérios e padrões de qualidade de água, adequados aos diversos usos benéficos previstos para o corpo de água.

0: Legislação Ambiental Básica 61.